

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 299 73 298
UBA-FB 000286



**Erhebungsuntersuchungen zum
Transfer organischer Schadstoffe
vom Boden in Nahrungs- und
Futterpflanzen und Ableitung
von Prüfwerten nach dem
Bundes-Bodenschutzgesetz**

von

Dipl. Biol. Andrea Breitschwerdt
Dr. Monika Herrchen
Dr. Michael Klein
Dr. Werner Kördel
Alexandra Storm
Dr. Ursula Wahle

Institutsleitung:
Prof. Dr. R. Fischer

Projektleitung:
Dr. Monika Herrchen

Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte
Ökologie (Fh-IME), Schmallenberg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei

Vorauszahlung von 10,00 €

durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in dem Bericht geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 5.1
Prof. Dr. Dr. Konstantin Terytze

Berlin, Dezember 2002

Berichts - Kennblatt

1. Berichtsnummer 000 286	2.	3.
4. Titel des Berichts in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Dipl. Biol. Andrea Breitschwerdt Dr. Monika Herrchen Dr. Michael Klein Dr. Werner Kördel Alexandra Storm Dr. Ursula Wahle	8. Abschlußdatum 31.12.01	
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angew. Ökologie Am Aberg 1 57392 Schmallenberg	9. Publikationsdatum Feb 02	
	10. UFOPLAN - Nr. 299 73 298	
	11. Seitenzahl 142	
	12. Literaturangaben 142	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt Postfach 33 00 22 14191 Berlin	13. Tabellen und Diagramme 12	
	14. Abbildungen 1	
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) wird durch die Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 16.7.1999 umgesetzt. Wichtiger Bestandteil sind die dort aufgeführten Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte, wobei Prüfwerte für die Schutzgüter „menschliche Gesundheit“, „Qualität von Nahrungs- und Futtermitteln“ und das „Bodensickerwasser auf dem Weg zum Grundwasser“ abgeleitet werden. Gegenstand der im Rahmen des hier präsentierten Forschungsvorhabens durchgeführten Bearbeitung ist die Ableitung von Prüfwerten für Böden unter Ackerbau, Gartenbau, Nutzgarten sowie Grünland (Anhang 2 Nr.2 BBodSchV) mit dem Ziel des Schutzes der „Bodenfunktion als Standort für den Anbau von Nutzpflanzen“. Im Bundesanzeiger Nr. 161a ist die Vorgehensweise zur Ableitung von Prüfwerten vorgegeben, an der sich auch die Vorhabensbearbeitung orientierte: 2. Beschreibung des Transfers vom Boden in die Pflanze und daraus rechnerische Ableitung einer zulässigen Bodenkonzentration zur Einhaltung der höchst zulässigen Pflanzenkonzentration 3. Prüfung der errechneten Bodenwerte auf Plausibilität 4. Festlegung von Prüfwerten Im Vorhaben wurde ein Fachkonzept angewandt, das aus Kandidatenstoffen prioritäre Stoffe für die Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration auswählte. Die Ergebnisse von Erhebungsuntersuchungen zum Transfer Boden-Pflanze waren so, daß nur für drei Stoffe mit Einschränkungen entsprechende Werte abgeleitet werden konnten. Es wurde ein Versuchskonzept zur Verbesserung der Homogenität und damit der Aussagefähigkeit vorgeschlagen.		
17. Schlagwörter Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG), Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV), Prüfwerte, Pfad Boden-Pflanze, Qualität von Nahrungs- und Futtermitteln, Transferfaktoren, organische Stoffe		
18. Preis	19.	20.

Berichts - Kennblatt

1. Report No. UBA-FB 000 286	2.	3.
4. Report Title Soil-plant transfer of organic chemicals and derivation of trigger values according to the Federal Soil Protection Law		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Dipl. Biol. Andrea Breitschwerdt Dr. Monika Herrchen Dr. Michael Klein Dr. Werner Kördel Klein, Michael Alexandra Storm, Dr. Ursula Wahle		8. Report Date December, 31th, 2001
6. Performing Organisation (Name, Adress) Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Am Aberg 1 57392 Schmallenberg		9. Publication Date February, 5th, 2002
		10. UFOPLAN - Ref.No. 299 73 298
		11. No. of Pages 124
		12. No. of References 142
7. Sponsoring Agency (Name, Adress) Umweltbundesamt Postfach 33 00 22 14191 Berlin		13. No. of Tables and Diagramms 12
		14. No. of Figures 1
15. Supplementary Notes		
16. Abstract The Federal Soil Protection Law is put into practice by the Federal Soil Protection Ordinance of July, 16th, 1999. The precautionary values and trigger values are an important instrument to realise the requirements given by the Law. Trigger values are related to soil use and objectives of protection, which are "human health", "quality of food and feed", and "leachate to groundwater". It is within the aim of the study to derive trigger values for the objective "quality of food and feed" by considering the soil-plant transfer for soils under agricultural use and household gardens. Thus, the production function of soil is taken into account. The procedure to derive trigger values for "quality of food and feed" is laid down in the Federal 1. Consideration of maximum residue levels on/in plants 2. Quantitative description of soil-plant uptake and derivation of a maximum acceptable soil concentration 3. Plausibility check 4. Final stipulation of trigger values. In the course of the study a concept was applied which identifies priority substances - out of a pool candidate substances - for the derivation of trigger values for the soil-plant uptake. Experimental results on soil-plant transfer are such that only for 3 priority substances preliminary maximum acceptable soil concentrations could be derived. An experimental set-up for homogeneous results was suggested.		
17. Keywords Federal Soil Protection Law (BBodSchG), Federal Soil Protection Ordinance (BBodSchV), trigger values, quality of food and feed, soil-plant transfer, organic chemicals		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Glossar	1
Zusammenfassung	3
Summary	16
1. Einleitung und Problemstellung	25
2. Zielsetzung	30
3. Fachkonzept	30
4. Bearbeitungsdetails	33
4.1 Identifizierung von prioritären Stoffen zur Ableitung von Prüfwerten für den Pfad Boden-Pflanze	33
4.1.1 Vorauswahl von Kandidatenstoffen	33
4.1.2 Aggregation und Bewertung expositionsrelevanter Information (Stoffkennblätter)	38
4.1.3 Erstellung/Anpassung einer Transfermodells und Darstellung des Transferpotentials für Kandidatenstoffe	39
4.1.4 Endauswahl von etwa 10 prioritären Stoffen zur Ableitung von Prüfwerten (Kombination der Information aus 4.1.2. und 4.1.3.)	46
5. Höchst zulässige Schadstoffkonzentrationen in Pflanzen (pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab)	64
6. Beschreibung des Transfers vom Boden in die Pflanze und Ableitung einer zulässigen Bodenkonzentration	73
6.1 Vorgehen bei Schutzziel menschliche Gesundheit und Qualität von Lebensmitteln	73
6.1.1 Transferkoeffizienten	73
6.1.2 Berechnung der höchst zulässigen Bodenkonzentration	74
6.1.3 Gefahrenbezug	76
6.1.4 Pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab	78
6.1.5 Anwendung von Sicherheitsfaktoren	78
6.2 Vorgehen bei Schutzziel Qualität von Futtermitteln	79
6.3 Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für das Schutzziel menschliche Gesundheit und Qualität von Lebensmitteln	80
6.3.1 1,2-Dichlormethan	81
6.3.2 Aldrin	81
6.3.3 BaP und weitere PAKs	85
6.3.4 Chlorbenzol	86
6.3.5 DDT	87

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

6.3.6	DEHP	89
6.3.7	DODMAC	91
6.3.8	Dioxine / Furane	92
6.3.9	HCB	94
6.3.10	HCH	96
6.3.11	LAS	98
6.3.12	Nonylphenol	99
6.3.13	PCBs	100
6.3.14	Pentachlorphenol	102
6.3.15	Tributylzinnverbindungen	104
6.4	Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für das Schutzziel Qualität von Futtermitteln	104
6.5	Plausibilitätsbetrachtungen	105
6.6	Diskussion zur aktuellen Datenbasis für die Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für die Schutzziele menschliche Gesundheit und Qualität von Futtermitteln	108
6.7	Vorschlag für ein Versuchsdesign zur Erhebung von Daten für die Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für die Schutzziele menschliche Gesundheit und Qualität von Futtermitteln	110
7.	Schlußfolgerungen	115
8.	Literatur	117

Anhang A Stoffkennblätter der Kandidatenstoffe zur Prioritätensetzung für die Ableitung einer
höchst zulässigen Bodenkonzentration

Anhang B Anpassung eines Transfermodells

Anhang C Stoffberichte zu prioritären Stoffen

Glossar

BBodSchG

Gesetz zum Schutz des Bodens vom 17.3.1998

BBodSchV

Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 16. Juni 1999

BUA

Beratergremium umweltrelevante Stoffe

EU-RAR

Risk Assessment Reports der EU, die nach Richtlinie 793/93/EEC für Altstoffe erstellt werden

FG

Feuchtgewicht

MRL-Wert

Maximum residue level, im vorliegenden Text als Abkürzung für die Rückstandshöchstmenge nach Rückstandshöchstmengenverordnung gebraucht

NOAEL-Wert

No observed adverse effect level

Pesticide Leaching Model (PELMO)

Das deterministische Computermodell PELMO berechnet primär den vertikalen Transport von Chemikalien in der ungesättigten Bodenzone, sowohl innerhalb als auch außerhalb des Wurzelbereichs der Pflanzen. Es wird heute standardmäßig im Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel zur Berechnung des Versickerungspotentials dieser Substanzen eingesetzt. Weitere Prozesse, die im Rahmen des Modells PELMO berechnet werden können, sind der Oberflächenabfluss nach Starkregenereignissen (Run-off), Erosionsprozesse, Pflanzenaufnahme über die Wurzel, Abbau im Boden sowie die Verflüchtigung von Substanzanteilen aus dem Boden heraus. Schwerpunkt des Programms ist es jedoch, das Versickerungspotential einer Chemikalie zu berechnen.

Prüfwert nach §8 BBodSchG

Werte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt.

Scoring-System

Ein Scoring-System versucht aufgrund von Stoffeigenschafts-Kombinationen, bei denen die Eigenschaften mit zuvor definierten Wichtungsfaktoren (Scores) sowie mit numerischen Ober- und Untergrenzen belegt werden, die Stoffe zu identifizieren, die die Eigenschafts-Kombinationen in besonderem Maße erfüllen. Dabei wird häufig von Prioritätensetzung gesprochen. Das Scoring-System EURAM beispielsweise wird im Rahmen der EU-Altstoffverordnung zur Prioritätensetzung von Altstoffen eingesetzt.

TG

Trockengewicht

TRD-Wert

Humantoxikologischer Bewertungsmaßstab, der die tolerable resorbierte Dosis wiedergibt

Vorsorgewert nach §8 BBodSchG

Bodenwerte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung von geogenen oder großflächig siedlungsbedingten Schadstoffgehalten in der Regel davon auszugehen ist, daß die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung besteht

WHO

World Health Organization, Weltgesundheitsbehörde

Zusammenfassung

Hintergrund

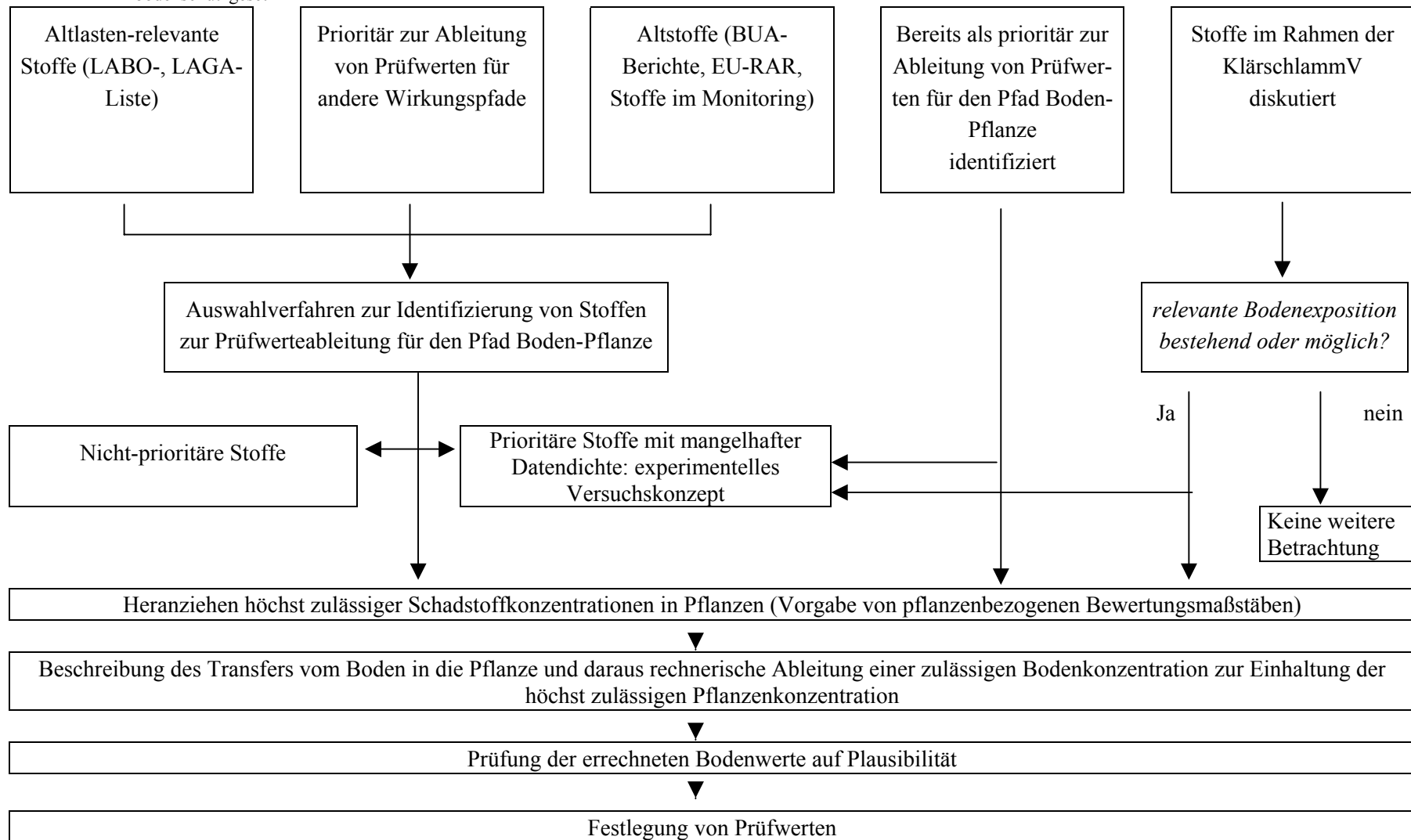
Das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) wird durch die Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 16.7.1999 umgesetzt. Wichtiger Bestandteil sind die dort aufgeführten Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte, wobei Prüfwerte für die Schutzgüter „menschliche Gesundheit“, „Qualität von Nahrungs- und Futtermitteln“ und das „Bodensickerwasser auf dem Weg zum Grundwasser“ abgeleitet werden. Gegenstand der im Rahmen des hier präsentierten Forschungsvorhabens durchgeführten Bearbeitung ist die Ableitung von Prüfwerten für Böden unter Ackerbau, Gartenbau, Nutzgarten sowie Grünland (Anhang 2 Nr.2 BBodSchV) mit dem Ziel des Schutzes der „Bodenfunktion als Standort für den Anbau von Nutzpflanzen“. Dabei wird weiter differenziert nach:

- „Ausschluß von humantoxischer Wirkung beim Verzehr von pflanzlichen Lebensmitteln, insbesondere Weizen, Kartoffeln und Gemüse,
- Vermarktbarkeit von Nahrungspflanzen aus Acker- und Erwerbsgartenbau als Lebensmittel
- Verwertbarkeit von Ackerfutter und Grünlandaufwuchs als Futtermittel“.

Im Bundesanzeiger Nr. 161a ist die Vorgehensweise zur Ableitung von Prüfwerten vorgegeben, an der sich auch die Vorhabensbearbeitung orientierte:

- „Heranziehen höchst zulässiger Schadstoffkonzentrationen in Pflanzen (Vorgabe pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab),
- Beschreibung des Transfers vom Boden in die Pflanze und daraus rechnerische Ableitung einer zulässigen Bodenkonzentration zur Einhaltung der höchst zulässigen Pflanzenkonzentration,
- Prüfung der errechneten Bodenwerte auf Plausibilität,
- Festlegung von Prüfwerten.“

Nach diesem Schema sind Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden - Pflanze bisher nur für die Metalle/Metallverbindungen von Arsen, Blei, Quecksilber und Thallium festgelegt worden. Neben den Schwermetallen sind jedoch auch einige organische Stoffe als prioritär anzusehen, wobei bisher lediglich für Benzo(a)pyren ein Prüfwert sowie für PCBs ein Maßnahmewert abgeleitet worden (Anhang 2 Nr.2 BBodSchV). Unter prioritären Stoffen in diesem Kontext werden solche Stoffe verstanden, die nach entsprechender Beurteilung als relevant für den Wirkungspfad Boden - Pflanze angesehen werden



Umsetzung der Zielsetzung

Die Ableitung von Prüfwerten für den Pfad Boden-Pflanze wurde durch ein gestuftes Fachkonzept (siehe erstes Schema) erzielt, das folgende Schritte umfaßte:

- Es wurden zunächst aus einer Reihe von Kandidatenstoffen Stoffe identifiziert, die für den Wirkungspfad Boden $\Rightarrow$ Pflanze eine hohe Relevanz haben sollten. Dazu wurde ein Kriterienkatalog entwickelt und angewandt.
- Der Transfer dieser Stoffe - das heißt der Transferfaktor (falls ableitbar) - aus dem Boden in die Pflanze wurde dargestellt.
- Im letzten Schritt wurden Prüfwerte gemäß BBodSchG rein rechnerisch abgeleitet. Die Ergebnisse wurden anschließend im Dialog mit dem Forschungsgeber und externen Experten auf Plausibilität hin diskutiert. Dabei wurden grundsätzlich zwei Nutzungsformen berücksichtigt: Ackerbau / Gartenbau / Nutzgärten und Grünland.
- Für prioritäre Stoffe mit einer für eine Prüfwertableitung unzureichenden Datenlage wurde ein Untersuchungskonzept erarbeitet zur späteren Ermöglichung der Ableitung.

Identifizierung prioritärer Stoffe

Die Identifizierung der prioritären Stoffe wiederum gliedert sich in eine Reihe von Einzelschritten, die als

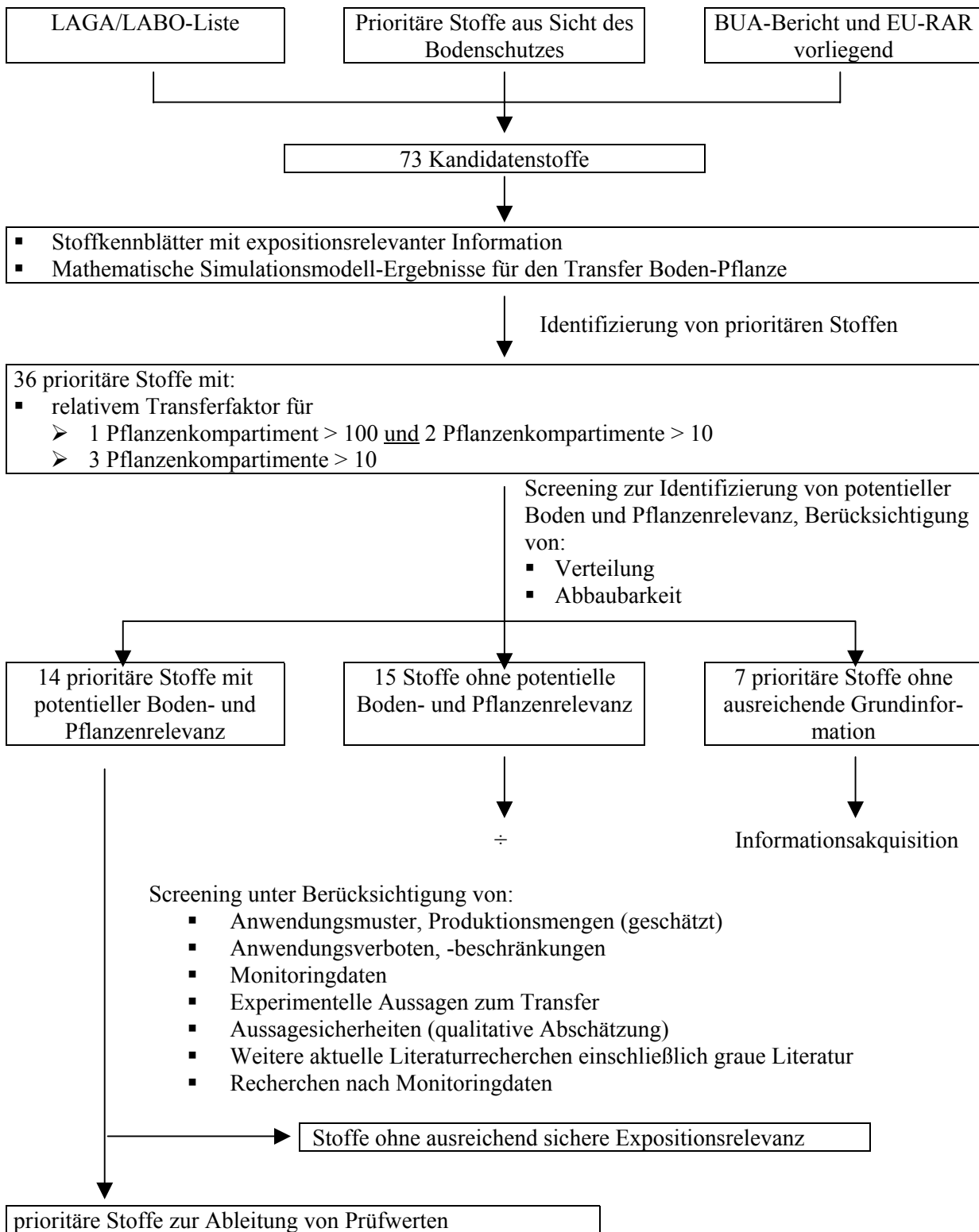
1. Vorauswahl von Kandidatenstoffen
2. Aggregation und Bewertung expositionsrelevanter Information (Stoffkennblätter)
3. Erstellung/Anpassung einer Transfermodells und Darstellung des Transferpotentials für Kandidatenstoffe
4. Endauswahl von etwa 10 prioritären Stoffen zur Ableitung von Prüfwerten (Kombination der Information aus 2. und 3.)

zusammenfassend beschrieben werden können. Diese Bearbeitungsstrategie ist auf der folgenden Seite dargestellt.

Vorab als prioritär identifizierte Stoffe

Vorab wurden Rahmen von Diskussionen zur Umsetzung des BBodSchG bereits einige Stoffe als prioritär zur Ableitung von Prüfwerten für den Pfad Boden-Pflanze benannt: Aldrin, Benzo(a)pyren als Leitsubstanz für PAKs, Dioxine/Furane, DDT, Hexachlorbenzol, Hexachlorcyclohexan und PCBs. Daneben ist die Klärschlammverordnung zur Zeit in der Revision. Auch hier werden einige Stoffe diskutiert, für die Bodenrelevanz festzustellen ist. Können die Stoffe nach Klärschlammapplikation in relevanten Mengen auf den Boden gelangen, dann sollte auch für diese Chemikalien ein Prüfwert für den Pfad Boden-Pflanze abgeleitet werden. Die grundsätzliche Bodenrelevanz soll zunächst für DEHP, LAS, Nonylphenol und Tributylzinnverbindungen festgestellt werden.

Identifizierung von prioritären Stoffen aus einer Liste von Kandidatenstoffen zur Ableitung von Prüfwerten für den Pfad Boden-Pflanze



Priorisierung von Kandidatenstoffen: Ausgangslisten

Neben diesen Stoffen werden jedoch eine Vielzahl weiterer Stoffe diskutiert, die ebenfalls eine mögliche Bedeutung für das Kompartiment Boden sowie einen Boden-Pflanzen-Transfer haben könnten. Dazu gehören:

- LAGA/LABO-Liste altlastenrelevanter Stoffe.
- Stoffe, die in der Altstoffprüfung als relevant für das Kompartiment Boden identifiziert worden sind (siehe BUA-Berichte, EU-RAR)
- Stoffe, die in Monitoring-Programmen als erhebliche Belastung in Boden und/oder Pflanze identifiziert worden sind.
- Stoffe mit ausgewiesener kanzerogener / mutagener / teratogener Wirkung.

Aus verschiedenen Stofflisten konnten 73 Kandidatenstoffe ausgewählt werden, die einer weiteren Bearbeitung unterzogen wurden.

Priorisierung von Kandidatenstoffen: Erstellung eines Kriterienkatalogs und von Stoffkennblättern

Für die 73 Kandidatenstoffe wurden die zur Einstufung als prioritäre / nicht prioritäre Stoffe notwendigen Daten und Information zusammengefaßt. Dies erfolgte durch Erstellung von Stoffkennblättern, welche folgende Informationen und Endpunkte enthielten:

- Physikochemische Stoffeigenschaften einschließlich Daten zur Abbaubarkeit
- Expositionsrelevante Daten zu Vorkommen und Konzentration in der Umwelt
- Informationen über zulässige Höchstmengen und Grenzwerte (pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe; Referenz: Futtermittelverordnung, Höchstmengenverordnung)

Priorisierung von Kandidatenstoffen: Anwendung eines mathematischen Modells

Unter Anwendung eines mathematischen Modells zur Bestimmung von relativen Transferkoeffizienten für die Pflanzenkompartimente Wurzel, Stengel und Blatt konnten aus der Gesamtheit der 73 Kandidatenstoffe 36 Chemikalien identifiziert werden, die folgende Bedingungen erfüllten:

Die relativen Transferkoeffizienten sind:

- für ein Pflanzenkompartiment > 100 und gleichzeitig für die beiden anderen Pflanzenkompartimente > 10
- oder
- für alle 3 Pflanzenkompartimente > 10
- oder
- für ein Pflanzenkompartiment > 100 und gleichzeitig für die beiden anderen Pflanzenkompartimente > 1 .

Endauswahl von prioritären Stoffen

Die nach der Anwendung des Transfermodells auf nur noch 36 Stoffe reduzierte Liste wird zunächst unter Nutzung der in den Stoffkennblättern zusammengefaßten Information zur Stoffverteilung, zur Abbaubarkeit, zur Herstellung und Verwendung und zum möglichen Eintrag in die Umwelt auf potentielle Boden-, Pflanzen- und Umweltrelevanz hin überprüft. Dieses Screening ist kein quantitatives, sondern beruht ausschließlich auf begründeter Expertenabschätzung und führt zu folgender Stoffliste:

Stoff	Bereits als prioritär für den Pfad Boden-Pflanze eingestuft	Klärschlamm-Diskussion ¹	Im Rahmen dieser Bearbeitung als vordringlich identifiziert
1,2-Dichlorethan			X
Aldrin	X		
Benzo(a)pyren und weitere PAKs	X	X	
Chlorbenzol			X
DDT	X		
DEHP		X	
Dialkyl (C16-18) dimethylammonium-chlorid (DODMAC)			X
Dioxine/Furane	X		
Hexachlorbenzol	X		
Hexachlorcyclohexan	X		
LAS		X	
Nonylphenol		X	
PCBs	X		
Pentachlorphenol			X
Tributylzinnverbindungen		X	

1 = Vor Einbeziehung in das Ableitungsprocedere ist Bodenrelevanz festzustellen.

Vorgehen zur Ableitung von Prüfwerten nach BBodSchV

Schutzziel: menschliche Gesundheit und Qualität von Nahrungsmitteln

Zur Umsetzung für organische Chemikalien werden die Schutzgüter „Ausschluß humantoxischer Wirkungen“ und „Vermarktbarkeit von Lebensmitteln“ zusammengefaßt. Die entsprechenden Prüfwerte werden unter Nutzung von Angaben zu Rückstandshöchstmengen (MRL-Wert, Rückstandshöchstmengenverordnung, Fassung von 21.10.1999 (BGBl. I S. 2083, geändert am 20.11.2000 (BGBl. I S. 1574) abgeleitet, die ihrerseits offiziell abgestimmte pflanzenbezogenen Bewertungsmaßstäbe darstellen. Rückstandshöchstmengen sind jedoch ausschließlich für Pflanzenschutzmittel dokumentiert, so daß sie nicht für die Gesamtheit der hier betrachteten organischen Chemikalien vorliegen. Für Stoffe ohne MRL-Werte wird ein pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab (MRL' - Wert) abgeschätzt, indem auf TRD-Werte bzw. auf ADI-Werte zurückgegriffen wird. Ist keiner dieser beiden humantoxikologischen Bewertungsmaßstäbe vorhanden, so könnte auf N(L)OAEL-Werte zurückgegriffen werden. Da es sich bei N(L)OAEL-Werten im Gegensatz zu TRD- oder MRL-Werten nicht um in Gremien abgestimmte Bewertungsmaßstäbe handelt, sondern um

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

publizierte Daten ohne konsensuale Validitätsbewertung, und darüber hinaus N(L)OAEL-Werte nicht mit Faktoren belegt sind, die mögliche Extrapolationen und die damit verbundenen Unsicherheiten abbilden, wird vorgeschlagen, in Analogie zum Bundesanzeiger 161a Sicherheitsfaktoren (SF) anzuwenden. Liegt jedoch keiner der Werte (MRL-, TRD- oder N(L)OAEL-Wert) vor, so kann selbstverständlich kein pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab abgeleitet werden.

Beschreibung des Transfers vom Boden in die Pflanze und daraus rechnerische Ableitung einer zulässigen Bodenkonzentration zur Einhaltung der höchst zulässigen Pflanzenkonzentration (Schutzziel: menschliche Gesundheit und Qualität von Nahrungsmitteln)

Der Transferkoeffizient Boden - Pflanze wird definiert als der Quotient aus der Stoffkonzentration in dem betrachteten Pflanzenkompartiment (angegeben in Trockengewicht) und Stoffkonzentration im entsprechenden Boden (angegeben in Trockengewicht). Der Stofftransfer ist von Pflanzen- und Bodeneigenschaften abhängig und müßte strenggenommen für jedes übliche Nahrungsmittel im deutschen Nahrungskorb und jeden repräsentativen Boden getestet werden.

Da nicht davon auszugehen ist, daß eine solch große Anzahl von Variablen experimentell untersucht worden ist, wird vorgeschlagen:

- Die optimale Datenlage wird durch fünf getestete Böden und 10 repräsentative Nahrungsmittel charakterisiert. Diese hohen Variablenzahlen werden solange als optimal betrachtet, wie heterogene, zum Teil schwer interpretierbare und unscharfe Studienergebnisse zur Ableitung der Prüfwerte genutzt werden. Im Fall des Vorliegens systematischer Erhebungen zum Transfer Boden-Pflanze werden drei Böden und sechs Nahrungsmittel als optimal angesehen.
- Aus den experimentell bestimmten Transferfaktoren für ein Nahrungsmittel wird der Mittelwert berechnet (unter Zusammenfassung der Ergebnisse für alle Böden).
- Liegt hinsichtlich der Anzahl getesteter Böden keine optimale Datenlage vor, so wird auf den pro Nahrungsmittel berechneten Mittelwert ein Sicherheitsfaktor (SF_{Boden}) geschlagen.

Die höchst zulässigen Bodenkonzentrationen werden zunächst für jedes getestete Nahrungsmittel getrennt abgeleitet. Dazu wird die Gleichung:

$$\text{Höchst zulässige kalkulatorische Bodenkonzentration (i) [mg/kg TG]} = \frac{\text{MRL (i) [mg/kg FG]}}{f_{\text{transfer (i)}} [1 - (\text{Feuchte [\%]} / 100)]}$$

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

eingesetzt mit:

MRL = maximum residue level, Rückstandshöchstmenge [mg/kg FG], pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab
 $f_{\text{transfer (i)}}$ = Mittelwert der Transferfaktoren für Nahrungsmittel (i)

Die abschließend vorzuschlagende höchst zulässige kalkulatorische Bodenkonzentration, die die Basis für eine Plausibilitätsprüfung und anschließende Expertendiskussion ist, entspricht der aus dem Ensemble der getesteten Nahrungsmittel niedrigsten berechneten höchst zulässigen Bodenkonzentration. Da auch hier nicht von einer optimalen Datenlage, das heißt von 10 getesteten Nahrungsmitteln, ausgegangen werden kann, wird auch hier die Anwendung eines Sicherheitsfaktors ($SF_{\text{Nahrungsmittel}}$) auf die niedrigste berechnete höchst zulässige Bodenkonzentration vorgeschlagen.

Sind für die betrachtete organische Chemikalie keine Rückstandshöchstmengen publiziert, wird die höchst zulässige Bodenkonzentration auf der Basis von TRD-Werten – bzw. von ADI-Werten oder N(L)OAEL-Werten, falls keine TRD-Werte vorliegen – abgeleitet. Die Verwendung von MRL-Werten, TRD und ADI bzw. N(L)OAEL-Werten ist mit unterschiedlichen Aussagesicherheiten belegt. Von daher sollte auch hier ein Sicherheitsfaktor ($SF_{\text{humantox_Bewertungsmaßstab}}$) eingesetzt werden.

Die abschließend vorzuschlagende höchst zulässige kalkulatorische Bodenkonzentration wird mit einem Gefahrenfaktor (GF) multipliziert, da es sich um die Ableitung von Prüf- und nicht von Vorsorgewerten handelt; ein Gefahrenbezug muß hergestellt sein. Die Anwendung eines GF ist in Übereinstimmung mit der zur Ableitung von Prüfwerten für den Direktpfad Boden-Mensch (siehe Bundesanzeiger 161 a) angewandten Vorgehensweise.

Schutzziel Qualität von Futtermitteln

Bei Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für das Schutzziel Qualität von Futtermittel werden Fakten und Annahmen, wie sie im Bundesanzeiger 161a [Anonymus, 1999] veröffentlicht sind, übernommen.

- Grünland und Ackerflächen für Silomaisanbau werden parallel behandelt.
- Basis für die pflanzenbezogenen Bewertungsmaßstäbe sind die Richtlinie 1999/29/EG des Rates ... über unerwünschte Stoffe und Erzeugnisse in der Tierernährung sowie die Futtermittelverordnung.
- Höchstmengen sind angegeben für Aldrin, DDT, HCB, HCHs und Dioxine, wobei keine Differenzierung zwischen Futtermitteln („Alleinfuttermittel“) und Nutztieren erfolgte. Zwangsläufig können auch im Vorhaben keine entsprechenden Differenzierungen vorgenommen werden.
- Es kann keine Ableitung von Prüfwerten für andere als die genannten Stoffe erfolgen, da es die Möglichkeiten des Vorhabens überschreitet, tolerable Höchstmengen abzuschätzen.

Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen

Informationen zum Transfer Boden-Pflanze waren für die 15 prioritären Stoffe – selbst für gut untersuchte – sehr heterogen in Bezug auf das jeweilige Versuchsdesign, was zu versuchsbedingten Unterschieden in den Aussagen führte. Die Interpretierbarkeit der publizierten Daten, gerade in älteren Veröffentlichungen, wurde zusätzlich durch gelegentlich fehlende Angaben von Testbedingungen, wie beispielsweise einer detaillierten Charakterisierung des verwendeten Bodens, erschwert.

Die vorliegenden Informationen wurden aufbereitet und dokumentiert, begründete Vorschläge für die Nutzung publizierter Daten gemacht und – falls diese Basis ausreichte – rein rechnerisch höchst zulässige Bodenkonzentrationen abgeleitet. Das entsprechende Kapitel wurde als Diskussionsgrundlage für ein Fachgespräch im Umweltbundesamt (16. Januar 2002) genutzt. Dort gemeinsam gezogene Schlußfolgerungen und Empfehlungen sind in das jeweilige stoffbezogene Fazit eingearbeitet.

Prüfung der errechneten Bodenwerte auf Plausibilität

Bei Vergleich der rein rechnerisch abgeleiteten höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für den Pfad Boden-Pflanze (Schutzziel menschliche Gesundheit, Qualität von Nahrungs- und Futtermitteln) mit bereits abgeleiteten Prüfwerten für den Direktpfad Boden-Mensch mit seiner empfindlichsten Nutzung, dem Kinderspielplatz, sowie mit Bodenhintergrundwerten werden zum Teil recht hohe Unterschiede deutlich. Die berechneten Werte für den Pfad Boden-Pflanze liegen unterhalb der Prüfwerte für den Direktpfad sowie im Bereich von Hintergrundwerten.

Nach Gegenüberstellung möglicher Ursachen für diese Diskrepanzen können die Schlußfolgerungen gezogen werden:

- Der Pfad Boden-Pflanze ist aufgrund möglicher Akkumulationen in der Nahrungskette ein empfindlicher, sensibler Pfad.
- Die rechnerische Ermittlung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen unter Anwendung des vorgeschlagenen Verfahrens führt zu – zum Teil erheblich – niedrigeren Bodenkonzentrationen im Vergleich zu den Prüfwerten für den Direktpfad Boden-Mensch (Kinderspielfläche) und zu Konzentrationen in Höhe der Hintergrundwerte.
- Aufgrund der vermuteten Empfindlichkeit dieses Pfades ist besondere Sorgfalt bei der Auswahl von vorhandenen Versuchsergebnissen zum Transfer Boden-Pflanze nötig.
- Es sollte ein einheitliches Versuchsdesign zugrunde gelegt werden, das die Vergleichbarkeit von Transferfaktoren für die betrachteten prioritären Stoffe ermöglicht. Dies ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht gegeben, was

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht gegeben, was möglicherweise in vielen Fällen zu einer Überschätzung des Transfers führt.

- Heterogenitäten liegen insbesondere vor in Hinblick auf:
 1. Art der Studie
 2. Kontamination der Böden
 3. Untersuchte und publizierte Bodendaten
 4. Extraktionsmethoden und Analytik
 5. Fehlende Einbeziehung der feuchten und trockenen Deposition

Empfehlungen zum Versuchsdesign

Aufbauend auf dem vorgeschlagenen Ableitungsprocedere, den Erfahrungen mit der Interpretation von publizierten Studien zur Berechnung von Transferfaktoren sowie den Kenntnissen über die Ergebnisse beeinflussende Parameter konnte ein Versuchsdesign vorgeschlagen werden, das eine valide Datenbasis für die Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen liefern sollte.

Schlußfolgerungen

Nach Diskussion im Rahmen des UBA-Fachgespräches am 16. Januar 2002 wurden gemeinsam folgende Schlußfolgerungen gezogen:

- Die Herangehensweise zur Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für organische Schadstoffe für den Wirkungspfad Boden-Pflanze unter Betrachtung der Schutzziele menschliche Gesundheit, Qualität von Nahrungsmitteln und Qualität von Futtermitteln ist in sich geschlossen, logisch und pragmatisch.
- Die hier angewandte Methodik unterscheidet sich begründet von dem Verfahren zur Ableitung von Prüfwerten für Schwermetalle. Zu den Unterschiede kann festgestellt werden:
 - Da ZEBS-Werte für organische Stoffe nicht vorliegen, werden stattdessen Rückstandshöchstmengen (MRL-Werte) als pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe herangezogen.
 - Trotz Einbeziehung des Nahrungskorbes unter Nutzung von zunächst nur 10 repräsentativen Nahrungsmittelgruppen (wie in der Rückstandshöchstmengenverordnung dargestellt) können bekannte „Sonderfälle“ hinsichtlich einer selektiven Stoffaufnahme (zum Beispiel Petersilie und Spinat) zusätzlich berücksichtigt werden, um den optimalen Boden- und Verbraucherschutz sicherzustellen. Dies ist im Rahmen

des Ableitungsprocedere vorgesehen und wird darüber hinaus im vorgeschlagenen Versuchsdesign zur Erzeugung valider experimenteller Daten berücksichtigt.

- Bei unsicherer Datenlage werden Sicherheitsfaktoren angewandt. Die hier vorgeschlagenen Sicherheitsfaktoren haben Signalwirkung in Hinblick auf weiterführende Diskussionen in entsprechenden Gremien und Ausschüssen, auch zur Optimierung oder abgestimmten Interpretation der aktuellen Datenlage.
 - Bei Ableitung von Prüfwerten für organische Stoffe für den Pfad Boden-Pflanze ist im Unterschied zu den Schwermetallen der luftgetragene Eintrag zu betrachten. Es war nicht Gegenstand des Vorhabens eine konzeptionelle Lösung dafür zu erarbeiten. Jedoch sollte dies in entsprechenden Gremien zeitnah erfolgen.
- Es konnten eine Reihe von Stoffen oder Stoffgruppen identifiziert werden, für die konsensual ein Bedarf zur Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden-Pflanze festgestellt wurde. Bei diesen Stoffen handelt es sich um: Aldrin, PAKs, DDT, Hexachlorbenzol, HCHs und PCBs.
 - Die Stoffgruppen der PAKs, HCHs und PCBs sollen in einer ad-hoc Arbeitsgruppe der Länder (LABO, StäA 4) vertieft diskutiert werden. Wichtige Zielsetzung der ad-hoc AG ist die Auswahl von bereits vorliegenden plausiblen Testergebnissen unter Nutzung von zuvor konsensual entwickelten Kriterien, wobei auch Diskussionen mit den Autoren der verschiedenen Studien stattfinden sollten. Weiterhin sollte die ad-hoc AG zusätzliche Daten, Informationen und Erfahrungen mit der Stoffgruppe akquirieren und bewerten. Im Falle einer – trotz dieser Aktivität – dennoch unzureichenden Datenbasis sollte die ad-hoc AG auch entscheiden, welche Form von experimentellen Studien zusätzlich durchgeführt werden sollen.
 - Im Fall von Aldrin, DDT und Hexachlorbenzol ist unterschiedlich vorzugehen: für Aldrin und HCB sollten zusätzliche Studien durchgeführt werden, deren exaktes Design in LABO, StäA4 festgelegt werden sollte. In demselben Gremium sollte die Höhe des für DDT ermittelten Wertes diskutiert werden.
 - Für Dioxine wurde die Empfehlung ausgesprochen, als Diskussionsgrundlage zum weiteren Vorgehen die Ergebnisse und Schlußfolgerungen des UBA-Dioxin-Berichtes, der Mitte 2002 veröffentlicht wird, zu berücksichtigen. Die aktuelle Relevanz der Dioxine ist nach Vorliegen dieses Berichtes sowie des Berichtes der Bund-Länder AG Dioxine kritisch zu überprüfen. In diese Überprüfung ist auch die Einstufung der WHO ein zu beziehen.
 - Die Diskussion zum generellen optimalen Versuchsdesign, das als experimentelle Grundlage für die Ableitung von Prüfwerten für den Pfad Boden-Pflanze für organische Stoffe dienen kann, soll unabhängig von den erwähnten Stoffen und Stoffgruppen dis-

kutiert werden. Im Rahmen des Vorhabens wurde eine gute Grundlage dafür vorgeschlagen.

- Für eine Reihe von diskutierten Stoffen sollte nach heutigem Kenntnisstand keine Notwendigkeit einer Ableitung eines Prüfwertes vorliegen, da keine ausreichende Bodenrelevanz vorliegt. Das trifft insbesondere auf die Stoffe zu, die aufgrund der aktuellen Klärschlammdiskussion in das vorliegende FuE-Vorhaben aufgenommen wurden, jedoch auch auf Stoffe, die nicht mehr hergestellt oder genutzt werden oder relativ gut abbaubar sind. Dennoch werden diese organischen Chemikalien in eine Länderumfrage (LABO-Sitzung am 29.1.2002) aufgenommen, mit dem Ziel Bodenrelevanz (Altlasten, Schadensfälle) abschließend zu bestätigen oder auszuschließen, damit ein entsprechendes Vorgehen beschlossen werden kann.

Summary

Background

The Federal Soil Protection Act is put into practice by the Federal Soil Protection Ordinance of July, 16th, 1999. The precautionary values and trigger values are an important instrument to realise the requirements given by the Law. Trigger values are related to soil use and objective of protection, which are „human health“, „quality of food and feed“, and „leachate to groundwater“. It is within the aim of the study to derive trigger values for the objective „quality of food and feed“ by considering the soil-plant transfer of organic chemicals for soils under agricultural use and household gardens. Thus, the production function of soil is taken into account.

The procedure to derive trigger values for „quality of food and feed“ is laid down in the Federal Bulletin No. 161a and is strictly followed in the course of the study:

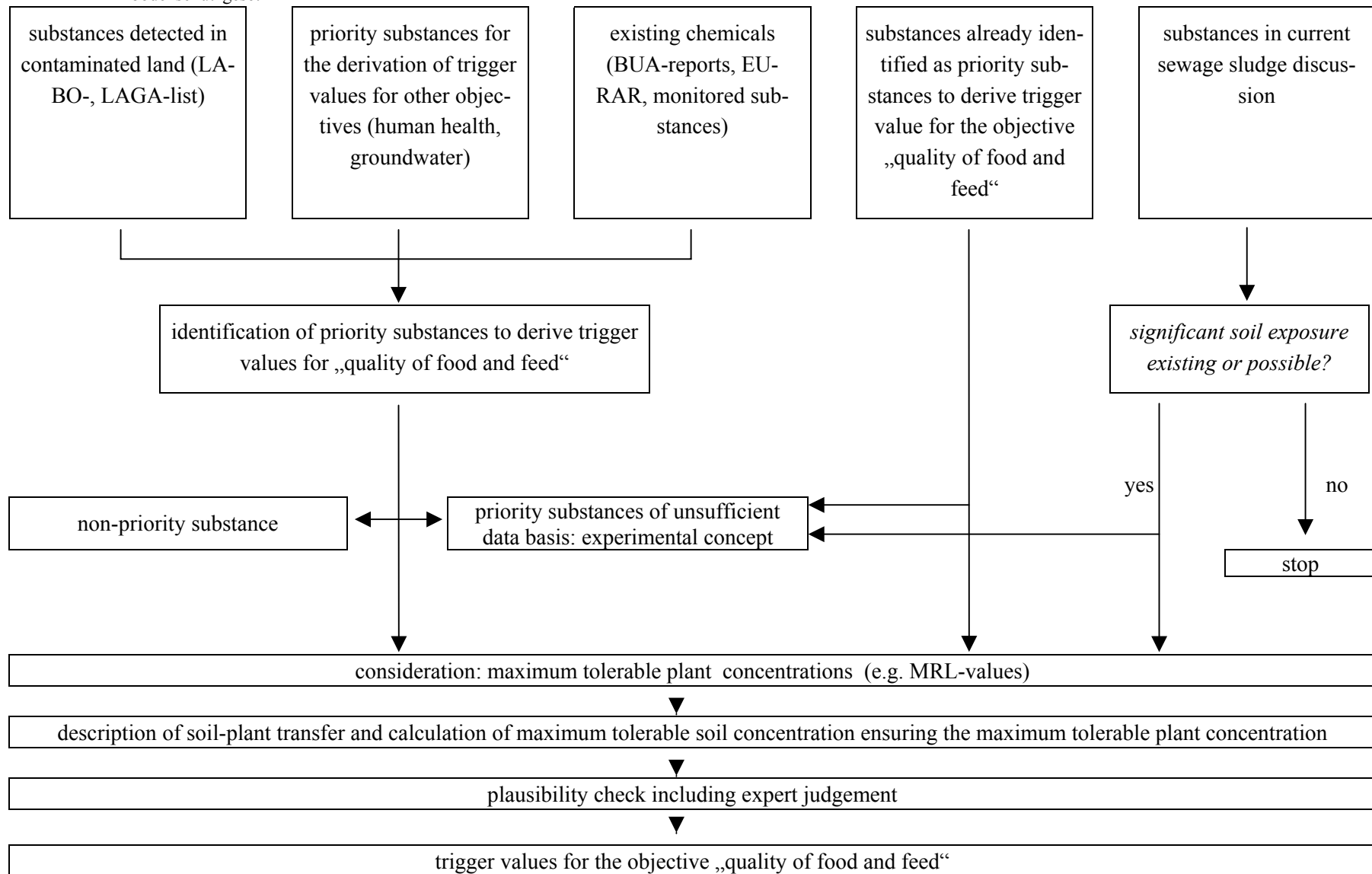
- consideration of maximum residue levels in/on plants
- quantitative description of soil-plant transfer and derivation of a maximum acceptable soil concentration
- plausibility check
- final stipulation of trigger values.

According to such procedure trigger values for „quality of food and feed“ already have been derived for the metal compounds arsenic, lead, mercury and thallium. Beside metal compounds also organic substances are of priority in this context. So far, a trigger value has been defined for benzo(a)pyrene and a measurement value for PCBs. In the given context, priority substances are those which are of relevance for the soil-plant uptake.

Procedure

In order to reach the given aim of the study a four stepped procedure was followed (see also scheme next page):

- Identification of priority substance out of an ensemble of candidate compounds. A catalogue of criteria was developed and successfully applied to do so.
- Description of soil-plant transfer for the priority substances
- Calculation of trigger values according to the procedure laid down in the Federal Soil Protection Ordinance. A plausibility check was carried out upon discussion with the German UBA and external experts.
- For priority substances with an insufficient data base a conceptual approach for experimental studies was elaborated.



Identification of priority substances

The identification of priority substances is divided into four sub-steps:

1. pre-selection of candidate substances
2. aggregation and evaluation of exposure relevant information (data sheets)
3. adaption of an existing mathematical simulation model to assess the relative transfer potential of candidate substances
4. final selection of priority substances (i.e. combination of results from 2. and 3.)

Pre-identified priority substances

Prior to the performance of the study a set of compounds already has been identified as being of priority for the derivation of trigger values for the objective „quality of food and feed“. The substances are: aldrin, benzo(a)pyren als indicator substance for the group of PAHs, dioxines, DDT, hexachlorobenzene, hexachlorocyclohexane, and PCBs. Additionally, current discussions in the context of the revision of both, the German Ordinance and EU-Directive on sewage sludge mention substances for which it has to be proofed whether or not they can reach soil. In case they reach soil after sewage sludge application the compounds also should be considered for the derivation of trigger values. In particular, the following substances are of interest: DEHP, LAS, nonylphenol and tributyl tin compounds.

Priority setting of candidate substances

Beside the pre-identified priority substances further possibly relevant substances are discussed. In particular, substances from the following lists are of interest:

- LABO- and LAGA-lists of substances being detected on contaminated land
- existing chemicals which have been identified as being of relevance for the soil compartment (BUA-reports, EU-risk assessment reports)
- monitored substances being detected frequently in soil or plant concentrations above the determination limit
- substances with CMR properties.

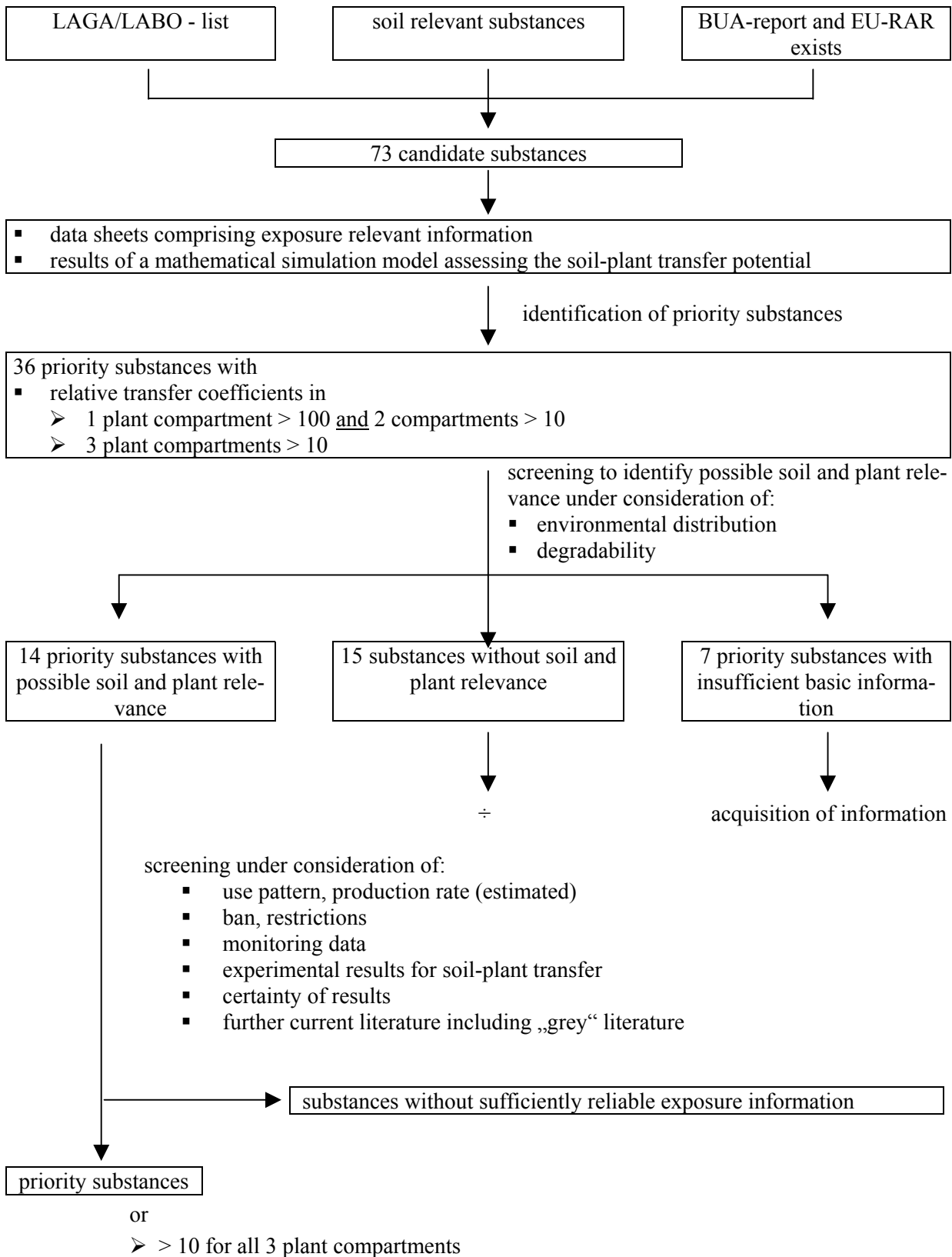
Based on these lists 73 candidate substances were identified. For all of these compounds substance sheets were created comprising information on physico-chemicals properties including degradability, data on environmental concentrations and on already existing limit values (MRL-values, ADI-values and maximum tolerable concentrations in feed).

Using a mathematical simulation model for the assessment of a relative transfer potential 36 chemicals - out of the set of 73 candidate substances - were identified fulfilling the following conditions:

The relative transfer coefficients are:

- > 100 for one plant compartment and at the same time > 10 for the two other compartments

Identification of priority substances for the derivation of soil trigger values for the objective „quality of food and feed“



Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

or

- > 100 for one plant compartment and at the same time > 1 for the two other compartments.

Final selection of priority substances

The application of the simulation model results in 36 remaining substances. These substances are further evaluated in respect to their potential to enter the environment and to persist in soil and plants. For such an evaluation information on distribution, production volume, use pattern, occurrence and paths of entry into the environment is needed. The qualitative, expert-judgement based selection resulted in the following substance list:

compound	a priori identified as priority substance	discussion in the context of revision of sewage sludge Directive ¹	identified as priority substance in the context of the current study
1,2-dichloroethane			X
Aldrin	X		
benzo(a)pyrene and further PAHs	X	X	
chlorobenzene			X
DDT	X		
DEHP		X	
Dialkyl (C16-18) dimethyl-ammonium-chloride (DODMAC)			X
dioxines	X		
hexachlorobenzene	X		
hexachlorocyclohexane	X		
LAS		X	
nonylphenol		X	
PCBs	X		
pentachlorophenol			X
tributyl tin compounds		X	

¹ = prior to the introduction into the overall procedure soil relevance has to be proofed.

Concept of deriving trigger values according to the Federal Soil Protection Ordinance

Objective of protection: human health and quality of food

In order to derive the respective trigger values both objectives of protection, i.e. „human health“ and „quality of food“ are combined. Trigger values are calculated by inclusion of maximum residue levels (MRL-levels, „Rückstandshöchstmengenvorordnung“ of 21.10.1999, modified on 20.11.2000) and ADI-values, respectively. In case these official values have not been derived for the compound under consideration a preliminary MRL'-value is assessed using N(L)OAEL-values and additionally applying a safety factor ($SF_{\text{toxi-cological reference}}$). In case none of the toxicologically relevant data is available the soil trigger value cannot be derived.

Description of the soil-plant transfer and calculation of maximum tolerable soil concentrations

The soil-plant transfer coefficient is defined as the quotient of the substance concentration in the respective plant compartment (given in dry weight) and the soil concentration (also given in dry weight). Since the soil-plant transfer depends on both, soil and plant properties, ideally each food item and all representative German soils should be tested.

However, such a broad variety of experimental studies is not achievable and thus, the following assumptions and definitions are proposed:

- The ideal data set is characterised by five soils and ten representative food items. As long as a heterogenous data base is available with information, which is difficult to interpret, the five soils / ten food items data base is considered to be the optimum. In case systematic studies will be published a data set characterised by three soils and six food items is considered to be sufficient.
- The experimentally determined transfer coefficients for the individual food items each are combined and a mean is calculated.
- In case not the optimal soil data set is available a safety factor (SF_{soil}) is applied to the mean transfer coefficient for each food item.

The maximum tolerable soil concentrations are in a first step calculated separately for each tested food item by using the equation:

$$\text{maximum tolerable soil concentration (i) [mg/kg dm]} = \frac{\text{MRL (i) [mg/kg ww]}}{f_{\text{transfer (i)}} [1 - (\text{water content [\%] / 100}]}$$

with:

MRL = maximum residue level [mg/kg wet weight]
 $f_{\text{transfer(i)}}$ = mean of transfer coefficients for food item (i)

The finally proposed maximum tolerable soil concentration, which is the basis for a plausibility check and expert-judgment, is identical with the lowest value out of the ensemble of calculated maximum tolerable soil concentrations for the individual food items. In case not all of the ten food items have been tested, again safety factors ($SF_{\text{food item}}$) are applied.

The finally proposed maximum tolerable soil concentration is multiplied with a so called „hazard factor“ (GF) in order not to relate the value to the precautionary aspect but to hazard. The use of such a „hazard factor“ is in accordance with the derivation of soil trigger values for the objective of protection „human health, direct soil contact“ as published in the Federal Bulletin No. 161a.

Objective of protection: quality of feed

For the derivation of maximum tolerable soil concentrations for the objective of protection „quality of feed“ the procedure as laid down in the Federal Bulletin No. 161a is followed:

- grasland and soil under agricultural use (for maize) are treated identically.
- The legal basis for maximum tolerable plant levels is Directive (29/99/EEC) as well as the German „Futtermittelverordnung“
- The Directive (29/99/EEC) gives maximum tolerable plant levels for aldrin, DDT, HCB, HCHs and dioxines without differentiating between feed items.
- For other than the given compounds / compound groups maximum tolerable soil concentrations are not derived in the course of the study.

Calculation of maximum tolerable soil concentrations

The data base on soil-plant transfer for the selected 15 priority substances was quite heterogeneous – even for well investigated substances – leading to a broad variance in test results. Many of the former publications are difficult to interpret since detailed information on test conditions – such as the soil characterisation – is missing.

Available information was acquired, aggregated, documented and evaluated, and well founded suggestions for maximum tolerable soil concentrations were made. The suggestions were a basis for a round-table discussion at the German UBA on January, 16th, 2002. Conclusions and recommendations are given below.

Plausibility check

A comparison of soil trigger values derived for various objectives of protection (e.g. „human health – direct soil contact“ versus „quality of food and feed“ versus „groundwater protection“) yields very low values for the soil-plant transfer path. From the discrepancies it can be concluded:

- Due to possible accumulation in the food chain the soil-plant transfer path is a sensible one and has to be considered carefully.
- The derivation of maximum tolerable soil concentrations using the suggested procedure and assumptions leads to trigger values which are lower as those obtained for the path „direct soil contact“, and to values in the range of soil background concentrations.
- An uniform experimental design should be used as basis to obtain comparable transfer coefficients for the 15 priority substances. This currently is not the case, and thus an overestimation of the soil-plant transfer might occur.

- Recent studies are heterogenous in respect to:
 1. Design of the study (field testing – lysimeter – laboratory study...)
 2. mode of soil contamination
 3. Investigated and published soil data
 4. Extraction methods and analytical procedures
 5. Missing inclusion of wet and dry deposition

Experimental design

Based on the suggested procedure to derive soil trigger values and also based on experiences with interpreting published data for assessing soil-plant transfer coefficients an experimental test design was suggested. The test design is expected to yield valide data being a reliable basis for the derivation of maximum tolerable soil concentrations.

Conclusions and Recommendations

Upon the round-table discussion at the German UBA at January, 16th, 2002 the following conclusions and recommendations were drawn:

- The procedure to derive soil trigger values for the objective of protection „quality of food and feed“ is conclusive and presents a pragmatic approach.
- The approach differs in respect to the procedure selected for metals and metal compounds. Differences are well founded and can be summarized as:
 - ZEBS-values are not available for organic compounds and thus, maximum residue levels (MRL-values) or equivalent values are used.
 - Though 10 representative food items are suggested for inclusion in the procedure, „special cases“ in respect to a selective plant uptake (such as spinach) can be considered additionally. This situation is foreseen in the approach to derive trigger values, both in respect to the theoretical concept and the experimental design.
 - In case of an unsufficient data base safety factors are applied. The factors suggested in the study can be interpreted as „signals“ for further discussions in working groups, and for optimisation or mutually agreed interpretation of the current data set.
 - For organic chemicals the airborne impact, i.e. wet or dry deposition, additionally has to be taken into account. It is beyond the scope of the project to develop a concept, which integrates all exposure pathways. However, a jointly designed approach should be by the respective gremia as soon as possible.
- Several substances and groups of substances were identified for which need exists to derive soil trigger values (for the objective of protection „quality of food and feed“). Chemicals are: aldrin, PAHs, DDT, hexachlorobenzene, HCHs, and PCBs.

- The groups of PAHs, HCHs and PCBs should be discussed in more detail within an ad-hoc working group by the Länder (LABO, StäA 4). It should be a scope of the working group to selected already existing, plausible test results by using uniform criteria. Additionally, discussions with the authors of the selected studies are planned. It also should be a task of the ad-hoc working group to acquire and evaluate further data, information and experiences. In case of a – despite these activities – still existing insufficient data base the working group should decide on the final design of additional experimental studies.
- In case of aldrin, DDT and HCB different procedures are suggested: for aldrin and HCB additional experimental studies should be performed their design again being agreed upon by LABO, StäA 4. The same greminium should decide on the trigger value for DDT.
- For dioxines it was recommended to consider the results and recommendations both of the UBA-dioxine report and the report of the „Bund-Länder AG Dioxine“ which will be published in mid 2002. The current environmental relevance of dioxines should be discussed critically upon publication of the reports. In addition, the WHO classification should be taken into account.
- Beside the mentioned substances and substance groups, a general experimental design useful for the derivation of soil trigger values for the soil-plant uptake should be discussed. The report gives an excellent basis to do so.
- For some of the discussed substances it seems to be of no need to derive soil trigger values. This is, in particular, true for those substances, which were introduced in the approach upon the current discussion on the revision of the „sewage sludge Directive“. However, also those substances which are no longer produced and/or used, and which do not persist in the environment are of reduced relevance. Nevertheless, an inquiry will be started at the next LABO-meeting on January, 29th, 2002, taking into account the set of 73 candidate substances. It is the aim of the inquiry to finally either confirm or exclude soil-plant relevance.

1. Einleitung und Problemstellung

Das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) wird durch die Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12.7.1999 umgesetzt. Ein wichtiger Bestandteil sind die dort aufgeführten Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte, die eine Operationalisierung des Bodenschutzes ermöglichen. Die in der Verordnung festgelegten Prüfwerte werden verstanden als „Werte, bei deren Überschreitung unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt“ (§ 8, Abs.1 BBodSchG). Laut BBodSchG § 2, Abs. 3 sind „schädliche Bodenveränderungen ... Beeinträchtigungen der Bodenfunktionen, die geeignet sind, Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit herbeizuführen“. Eine Gefahr wird dabei gemäß Ordnungsrecht als „die nahe Möglichkeit der Verletzung geschützter Rechtsgüter“ definiert.

Prüfwerte im oben genannten Sinn werden für die Schutzgüter „menschliche Gesundheit“, „Qualität von Nahrungs- und Futtermitteln“ und das „Bodensickerwasser auf dem Weg zum Grundwasser“ abgeleitet, wobei die Schutzgüter ggf. differenziert werden. Zur Ableitung der Prüfwerte werden die Bodenfunktionen betrachtet in ihrer Bedeutung für den Direktkontakt des Menschen (Direktpfad), für die Aufnahme von Kontaminanten durch die Pflanzen (Wirkungspfad: Boden - Pflanze) sowie für den Wirkungspfad Boden - Grundwasser.

Gegenstand der im Rahmen des hier präsentierten Forschungsvorhabens durchgeführten Bearbeitung ist die Ableitung von Prüfwerten für Böden unter Ackerbau, Gartenbau, Nutzgarten sowie Grünland (Anhang 2 Nr.2 BBodSchV) mit dem Ziel des Schutzes der „Bodenfunktion als Standort für den Anbau von Nutzpflanzen“. Nach Anonymus, 1999 ist dabei weiter zu differenzieren nach:

- „Ausschluß von humantoxischer Wirkung beim Verzehr von pflanzlichen Lebensmitteln, insbesondere Weizen, Kartoffeln und Gemüse,
- Vermarktbarkeit von Nahrungspflanzen aus Acker- und Erwerbsgartenbau als Lebensmittel
- Verwertbarkeit von Ackerfutter und Grünlandaufwuchs als Futtermittel“.

Daraus ergeben sich zwei Ableitungsmaßstäbe, die zur Prüfwerte-Findung herangezogen werden müssen: Zum einen sind dies **pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe**, das heißt Festlegungen zu Höchstmengen in Nahrungsmitteln und Grenzwerte für Futtermittel, die die in der Pflanze nicht zu überschreitenden Gehalte an Stoffen angeben, zum anderen ist dies der „**Schadstoffgehalt im Boden**, der von der Pflanze systemisch aufgenommen wird **oder aber im Bodenmaterial**, das der Pflanze anhaftet“, und damit zur Kontamination beitragen kann.

Weiter heißt es im soeben zitierten Text, daß „einheitliche Prüfwerte für die Bodennutzungen Ackerbau, Gartenbau und Nutzgärten sinnvoll sind, insbesondere auch aus Gründen

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

der Nachvollziehbarkeit für die Bodennutzer.....Da für Ackerflächen, die zum Anbau von Futtergräsern genutzt werden, die gleichen Transferbeziehungen Boden/Pflanze anzunehmen sind wie bei Grünlandflächen, werden diese wie Grünland beurteilt“ (Anonymus, 1999). Von daher werden zwei Nutzungsformen berücksichtigt: Ackerbau/Gartenbau/Nutzgärten und Grünland.

Im Bundesanzeiger Nr. 161a (Anonymus, 1999) ist die Vorgehensweise zur Ableitung von Prüfwerten vorgegeben, an der sich auch die Vorhabensbearbeitung orientierte:

- „Heranziehen höchst zulässiger Schadstoffkonzentrationen in Pflanzen (Vorgabe pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab),
- Beschreibung des (Schwermetall)transfers vom Boden in die Pflanze und daraus rechnerische Ableitung einer zulässigen Bodenkonzentration zur Einhaltung der höchst zulässigen Pflanzenkonzentration,
- Prüfung der errechneten Bodenwerte auf Plausibilität,
- Festlegung von Prüfwerten.“

Nach diesem Schema sind Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden - Pflanze bisher nur für die Metalle/Metallverbindungen von Arsen, Blei, Quecksilber und Thallium festgelegt worden. Neben den Schwermetallen sind jedoch auch einige organische Stoffe als prioritär anzusehen. Aus dieser Stoffgruppe ist jedoch bisher lediglich für Benzo(a)pyren ein Prüfwert sowie für PCBs ein Maßnahmewert abgeleitet worden (Anhang 2 Nr.2 BBodSchV).

Unter prioritären Stoffen in diesem Kontext werden nach Bachmann et al., 1997 (Bachmann, 1997) solche Stoffe verstanden, die nach entsprechender Beurteilung als relevant für den Wirkungspfad Boden - Pflanze angesehen werden. Ausgehend von Listen altlastenrelevanter Stoffe werden die Chemikalien hinsichtlich ihrer humantoxikologischen Auswirkungen, hinsichtlich ihrer CMR-Eigenschaften, hinsichtlich ihres Expositionspotentials, hinsichtlich ihres Transfer-Potentials Boden → Pflanze sowie hinsichtlich bereits vorliegender pflanzenbezogener Bewertungsmaßstäbe beurteilt. Im Ergebnis wurden nach Bachmann et al., 1997, folgende organische Chemikalien als prioritär eingestuft:

- Aldrin
- Benzo(a)pyren (und weitere PAKs)
- DDT
- Hexachlorbenzol
- Hexachlorcyclohexan
- PCBs und
- Dioxine/Furane.

Die Einstufung bedeutet jedoch nicht, daß aufgrund der vorliegenden Datendichte auch in jedem Fall Prüfwerte abgeleitet werden können.

Die Betrachtung der Nutzungsformen Ackerbau/Nutzgarten und Grünland legt weiterhin eine Berücksichtigung eines möglichen stofflichen Eintrags über **Klärschlämme** nahe,

wobei neben einer systemischen Aufnahme des Schadstoffes insbesondere eine Verschmutzung der Pflanzenoberfläche zu betrachten ist. Letztgenanntes Szenarium spielt besonders bei der Beurteilung des Schutzgutes Grünland respektive „Verwertbarkeit von Ackerfutter und Grünlandaufwuchs als Futtermittel“ eine entscheidende Rolle.

Die Diskussion zur Verwertung von Klärschlämmen wird sowohl in Deutschland als auch in der Europäischen Union gegenwärtig – zu Teil kontrovers – geführt: Die Europäische Union plant eine Revision der Richtlinie 86/278/EWG des Rates vom 12. Juni 1986 über den Schutz der Umwelt und insbesondere der Böden bei der Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft. Daneben ist auch die Klärschlammverordnung in Deutschland in einer Revisionsphase. Hier wurden bereits 1992 einige Grenzwerte für organische Stoffe (PCBs, Dioxine und AOX) abgeleitet. Es sind jedoch weitere organische Stoffe in der Diskussion. Konkret stuft die UMK-AG „Verbesserung der Klärschlammqualität, Maßnahmenplan“ kürzlich einige Stoffe als prioritär in Hinblick auf Maßnahmen zur Reduzierung der Gehalte im Klärschlamm ein. Bezüglich dieser Gehalte im Klärschlamm sagt die aktuelle Diskussion, daß nur gering belastete Klärschlämme“ auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ausgebracht werden können, wobei „gering belastet“ letztlich bedeutet, daß es sich um „Klärschlamm aus ländlichen Gebieten“ handelt. Diese Definition wurde mit Blick auf Schwermetalle festgelegt, wohingegen der Terminus „Geringbelastung“ für organische Stoffe noch nicht abschließend definiert ist.

Zur Zeit wird im Auftrag des Umweltbundesamtes ein F+E-Vorhaben („Kreislaufwirtschaft – Stoffstrommanagement: Ermittlung und Auswertung von Daten zur Beurteilung prioritärer organischer Schadstoffe in Abfalldüngern (niedrig belastete Klärschlämme und ländlichen Regionen und Kompost) sowie in organischen Wirtschaftsdüngern (Gülle und Jauche) für eine Risikobewertung“, FKZ: 299 33 314) bearbeitet, das prioritäre organische Stoffe identifizieren soll und dabei auch – unter Anwendung von Informationen aus der Risikoabschätzung und unter Betrachtung aller möglichen Expositionspfade – Grenzwerte definieren soll, die „Geringbelastung“ abbilden. Bei Einhaltung dieser Grenzwerte sollten dann keine schädlichen Bodenveränderungen zu erwarten sein.

Die bereits oben angesprochene UMK-AG hat vorläufig die Stoffe

- Tributylzinnverbindungen
- Benzo(a)pyren
- DEHP
- LAS und
- Nonylphenol

als vorangig relevant zur Berücksichtigung in der Klärschlammverordnung identifiziert, wohingegen für die organischen Chemikalien Polyacrylamid, polybromierte Diphenylether und Moschusverbindungen zunächst eine Informationsakquisition durchgeführt werden sollte.

Im Rahmen des hier präsentierten Vorhabens sollten neben den in der KlärschlammV bereits geregelten Stoffgruppen der PCBs und Dioxine/Furane auch die soeben genannten fünf vorrangig relevanten Stoffe Berücksichtigung finden. PCBs, Dioxine/Furane sowie Benzo(a)pyren sind im Rahmen der Bodenschutzgesetzgebung ebenfalls als prioritär eingeschätzt, so daß sich das gesamte betrachtete Stoffspektrum um die Stoffe Nonylphenol, DEHP, LAS und Tributylzinnverbindungen vergrößert. Für die letztgenannten Stoffe ist jedoch vor Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration für die Schutzziele menschliche Gesundheit und Futtermittelqualität zunächst die Wahrscheinlichkeit zu überprüfen, mit der die Stoffe nach Klärschlammausbringung tatsächlich auf den Boden gelangen bzw. an Futtermittel anhaften können.

Die Einstufung als prioritär in Hinblick auf spezifische Betrachtungsweisen – sei es im Rahmen der BBodSchV für den Pfad Boden-Pflanze oder der KlärschlammV – bedeutet jedoch nicht, daß in jedem Fall auch Prüfwerte abgeleitet werden können oder sollten. Die beiden zuvor genannten Stofflisten erheben weder den Anspruch auf Vollständigkeit oder absolute Vordringlichkeit bezüglich einer Bearbeitung, noch ist geprüft, für welche der genannten Stoffe die Prüfwerte nach einem Plausibilitätscheck tatsächlich festgelegt werden können. Wegen der möglichen Unvollständigkeit wurden bei der Vorhabensbearbeitung zusätzlich aus einer Vielzahl von Kandidatenstoffen weitere prioritäre Stoffe identifiziert, die für den Wirkungspfad Boden-Pflanze eine Relevanz haben. Die Basis bildeten dabei Listen altlastenrelevanter Stoffe, eine Stoffliste mit möglichen prioritären Stoffen für Prüfwerteableitungen für andere Wirkungspfade, Altstoffe aus der BUA-Bearbeitung und Altstoffe nach 93/793/EEC, für die bereits EU-Risk Assessment Berichte vorliegen, sowie weitere Stoffe mit Informationen aus Monitoring-Programmen. Zur Prioritäten-Identifizierung wurde ein Kriterienkatalog entwickelt und angewandt, der neben anderen Stoffeigenschaften auch ein relatives, intrinsisches Transferpotential der Stoffe umfasste. Das Transferpotential wurde mit Hilfe eines mathematischen Modells ermittelt, das auf Verteilungen zwischen den Boden- und Pflanzenkompartimenten beruht.

Für die Gesamtheit aller als prioritär identifizierten Stoffe wurde dann nach [Anonymus, 1999] verfahren:

- „Heranziehen höchst zulässiger Schadstoffkonzentrationen in Pflanzen (Vorgabe pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab),
- Beschreibung des (Schwermetall)transfers vom Boden in die Pflanze und daraus rechnerische Ableitung einer zulässigen Bodenkonzentration zur Einhaltung der höchst zulässigen Pflanzenkonzentration,
- Prüfung der errechneten Bodenwerte auf Plausibilität,
- Festlegung von Prüfwerten.“

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Für prioritäre Stoffe mit einer für eine Prüfwertableitung unzureichenden Datenlage wurde ein Untersuchungskonzept vorgeschlagen zur späteren Ermöglichung der Ableitung von Prüfwerten.

2. Zielsetzung

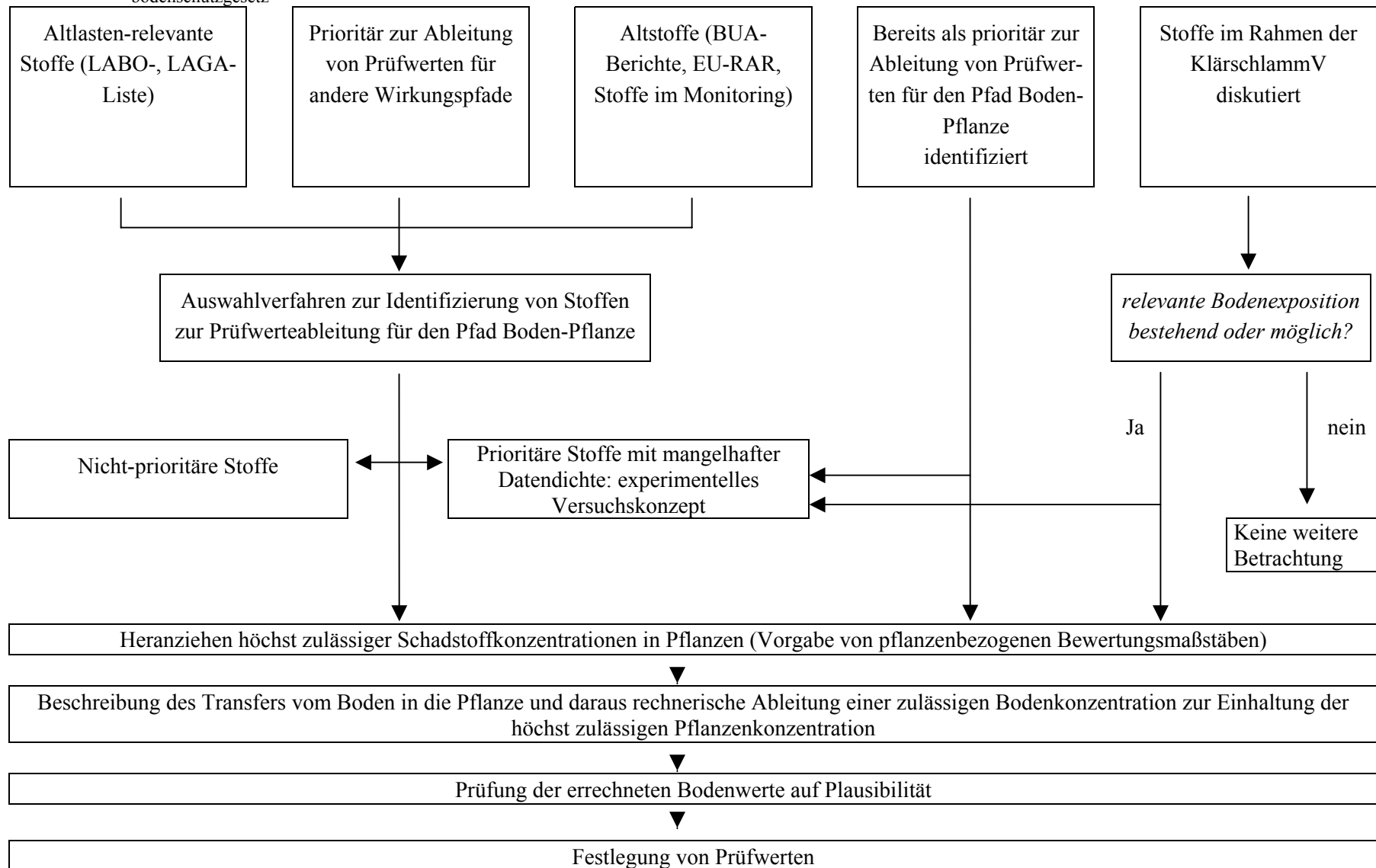
Wie in der Antragstellung formuliert wurden folgende Ziele verfolgt:

- Es wurden zunächst aus einer Reihe von Kandidatenstoffen prioritäre Stoffe identifiziert, die für den Wirkungspfad Boden $\Rightarrow$ Pflanze eine hohe Relevanz haben. Dazu wurde ein Kriterienkatalog entwickelt und angewandt.
- Der Transfer dieser Stoffe - das heißt der Transferfaktor (falls ableitbar) - sowie die Transferpfade - aus dem Boden in die Pflanze wurde dargestellt
- Im letzten Schritt wurden Prüfwerte gemäß BBodSchG rechnerisch abgeleitet, auf Plausibilität hin geprüft und anschließend im Dialog mit dem Forschungsgeber und externen Experten festgelegt. Dabei wurden zwei Nutzungsformen berücksichtigt: Ackerbau/Gartenbau/Nutzgärten und Grünland.
- Für prioritäre Stoffe mit einer für eine Prüfwertableitung unzureichenden Datenlage wurde ein Untersuchungskonzept erarbeitet zur späteren Ermöglichung der Ableitung.

3. Fachkonzept

Das Fachkonzept sieht eine gestufte Bearbeitungsweise vor, in der im ersten Schritt aus einer Reihe von Kandidatenstoffen sowie bereits identifizierten prioritären Stoffen die Gesamtheit aller Stoffe ausgewählt werden, auf die die von [Anonymus, 1999; Bundesanzeiger 161a] vorgegebene weitere Bearbeitungsabfolge angewandt wird. Auf die einzelnen Stoffe und Stoffgruppen ist bereits in der Einleitung sehr ausführlich eingegangen worden, weitere Bearbeitungsdetails werden in Kapitel 4 mit seinen Unterkapiteln dargestellt, so daß an dieser Stelle ein Schema zur Vorstellung ausreicht. Dieses ist auf der folgenden Seite dargestellt.

Im Rahmen des Vorhabens werden die Prüfwerte rechnerisch ermittelt sowie – falls möglich – auf Plausibilität hin überprüft. Eine abschließende Festlegung der justiziable Prüfwerte kann nicht im Rahmen eines F+E-Vorhabens durchgeführt werden, sondern basiert auf Abstimmungsprozessen innerhalb entsprechender Gremien. Ein dazu notwendiges vorbereitendes Fachgespräch mit Vertretern der Bundes- und Länderbehörden fand im Januar 2002 nach Abschluß des Vorhabens statt.



4. Bearbeitungsdetails

4.1 Identifizierung von prioritären Stoffen zur Ableitung von Prüfwerten für den Pfad Boden-Pflanze

Die Bearbeitung des Forschungsvorhabens erfolgte durch Anwendung eines gestuften Verfahrens, bei dem im ersten Schritt aus einer Reihe von Kandidatenstoffen sowie bereits identifizierten prioritären Stoffen die Gesamtheit aller Stoffe ausgewählt werden, auf welche dann in Folgeschritten die von [Anonymus, 1999] vorgegebene weitere Bearbeitungsabfolge angewandt wurde. Die Identifizierung der zur Ableitung von Prüfwerten nach BBodSchV prioritären Stoffe gliederte sich wiederum in eine Reihe von Einzelschritten, die als

5. Vorauswahl von Kandidatenstoffen
6. Aggregation und Bewertung expositionsrelevanter Information (Stoffkennblätter)
7. Erstellung/Anpassung einer Transfermodells und Darstellung des Transferpotentials für Kandidatenstoffe
8. Endauswahl von etwa 10 prioritären Stoffen zur Ableitung von Prüfwerten (Kombination der Information aus 2. und 3.)

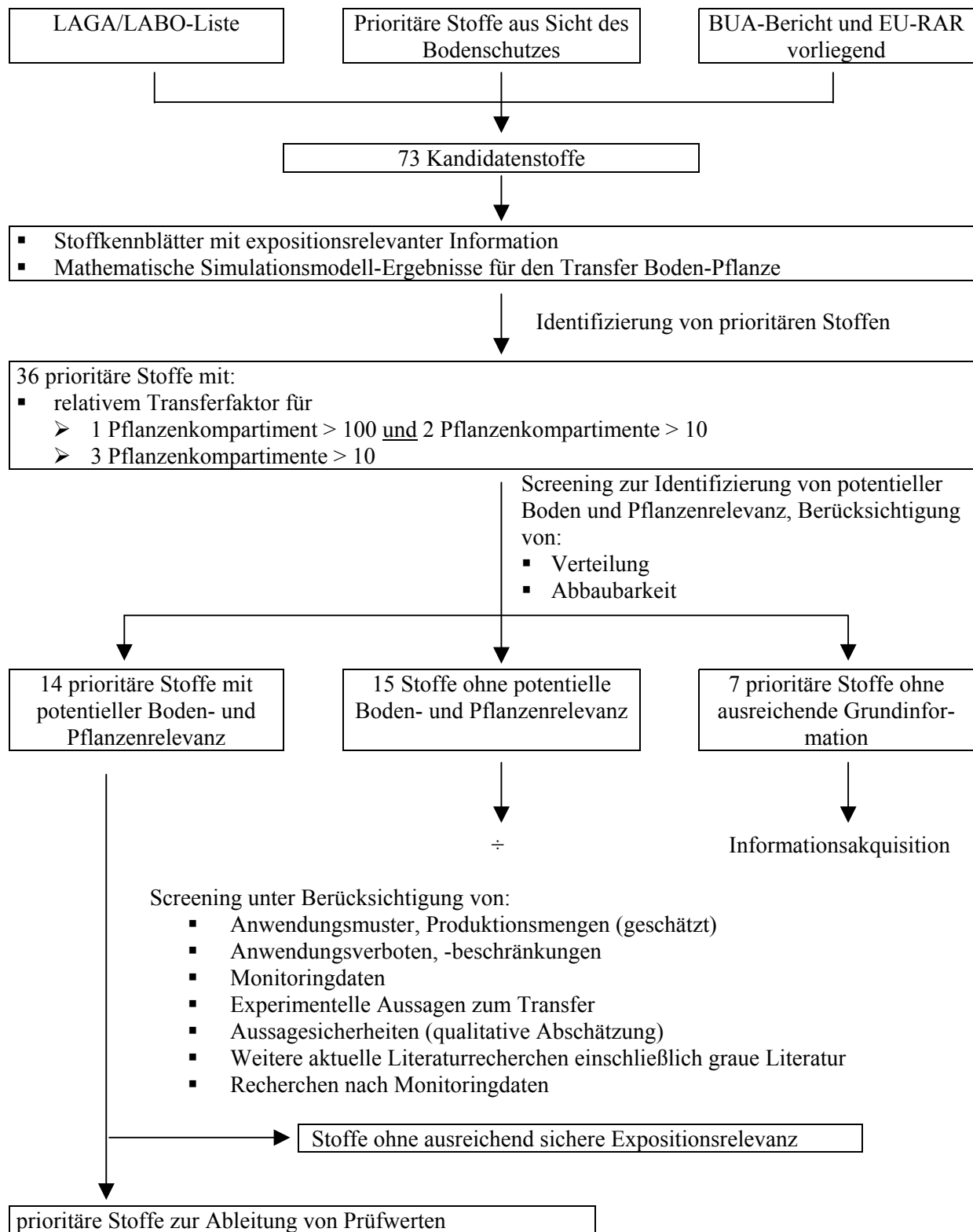
zusammenfassend beschrieben werden können. Die angewandte Bearbeitungsstrategie ist im einzelnen im Schema auf der folgenden Seite dargestellt, wobei bereits die jeweilige Anzahl an bearbeiteten und ausgewählten Stoffen aufgeführt ist. Die folgenden Kapitel geben Detailinformationen zu den Arbeitsschritten und Ergebnissen.

4.1.1 Vorauswahl von Kandidatenstoffen

Zur Ableitung von Prüfwerten für den Wirkungspfad Boden-Pflanze bereits als prioritär identifizierte Stoffe sind:

- Aldrin,
- Benzo(a)pyren,
- DDT,
- Hexachlorbenzol,
- Hexachlorcyclohexan,
- PCBs und
- Dioxine/Furane (siehe Einleitung).

Identifizierung von prioritären Stoffen zur Ableitung von Prüfwerten für den Pfad Boden-Pflanze



Dazu kommen einige organische Chemikalien, die zur Zeit in der Klärschlamm-Diskussion als prioritär angesehen werden. Für diese Stoffe werden zur Zeit (in einem anderen F+E-Vorhaben) die vorliegenden Berichte zum Risk Assessment dahingehend überprüft, ob und in welcher Höhe Grenzwerte für eine mögliche Klärschlamm-Ausbringung auf landwirtschaftlich genutzte Flächen („gering belastete Klärschlämme“) abgeleitet werden können. Bei Einhaltung dieser zukünftigen Grenzwerte ist nicht von einer schädlichen Auswirkung auf den Boden auszugehen.

Bei den entsprechenden Stoffen handelt es sich um:

- Tributylzinnverbindungen
- Benzo(a)pyren
- DEHP
- LAS und
- Nonylphenol (siehe Einleitung).

Für diese Stoffe ist jedoch vor Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration für das Schutzziel menschliche Gesundheit zunächst die Wahrscheinlichkeit zu überprüfen, mit der die Stoffe auf den Boden gelangen können. Der aktuelle Bedarf zur Ableitung von Prüfwerten für dieses Schutzziel ergibt sich nur für den Fall, daß relevante Bodenbelastungen bereits bestehen oder zu erwarten sind. In Zukunft sollte der Bedarf zur Ableitung von Prüfwerten entfallen, da die im Rahmen der KlärschlammV festzulegenden Grenzwerte (s.o.) den Schutz des Bodens vor schädlichen Veränderungen sicherstellen sollten. Durch die zeitliche Parallelität sowohl der Diskussion zur Ableitung von Prüfwerten für den Pfad Boden-Pflanze als auch der Klärschlamm-Diskussion ergibt sich ein doppelter Bedarf der Stoffbetrachtung.

Zusammenfassend können folgende **11 Stoffe** als **vordringlich** zur **Betrachtung** im Rahmen dieses Vorhabens angesehen werden:

1. Aldrin,
2. Benzo(a)pyren,
3. DEHP
4. Dioxine/Furane
5. DDT,
6. Hexachlorbenzol,
7. Hexachlorcyclohexan,
8. LAS
9. Nonylphenol
10. PCBs
11. Tributylzinnverbindungen

Neben diesen Stoffen werden jedoch eine Vielzahl weiterer Stoffe diskutiert, die ebenfalls eine mögliche Bedeutung für das Kompartiment Boden sowie für einen Boden-Pflanzen-Transfer haben könnten. Dazu gehören:

- LAGA/LABO-Liste altlastenrelevanter Stoffe einschließlich der Ergebnisse bisheriger Stoffbewertungen.
- Stoffe, die in der Altstoffprüfung als relevant für das Kompartiment Boden identifiziert worden sind und möglicherweise eine vom Boden ausgehende Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen könnten. Dazu werden beispielsweise die BUA-Berichte sowie die aktuellen Risk-Assessment Reports der EU unter 793/93/EEC herangezogen.
- Stoffe, die in Monitoring-Programmen als erhebliche Belastung in Boden und/oder Pflanze identifiziert worden sind.
- Stoffe mit ausgewiesener kanzerogener / mutagener / teratogener Wirkung.

Dazu kommen weitere Stoffe, die in der Vorbereitung der Umsetzung des BBodSchG als prioritär zur Ableitung von Prüfwerten für den Pfad Boden-Mensch sowie den Pfad Boden-Grundwasser identifiziert worden sind. Aus der Gesamtheit dieser Stoffe, den hier als „Kandidatenstoffen“ bezeichneten Verbindungen, werden im nächsten Schritt der Vorhabensbearbeitung die Chemikalien identifiziert, die aufgrund ihrer inherenten Eigenschaften, ihres Boden-Pflanze-Transferpotentials sowie ihrer Produktionsmenge und ihres Anwendungsmusters als vordringlich für eine Betrachtung zur Ableitung eines Prüfwertes für den Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze gesehen werden sollten.

Werden vorhandene BUA-Berichte, EU-Risk Assessment Berichte sowie Monitoring-Programme mit der schwerpunktmäßigen Betrachtung des Kompartimentes Boden in Hinblick darauf überprüft, welche Stoffe als Kandidatenstoffe in Betracht kommen, so erhält man eine Stoffliste, die 73 organische Chemikalien umfaßt. Nicht berücksichtigt werden Pflanzenschutzmittel die nach 91/414/EEC zugelassen sind, Stoffgemische, Summenparameter, Organo-Metallverbindungen sowie anorganische Verbindungen. Tabelle 4-1 zeigt die Liste der Kandidatenstoffe in alphabetischer Reihenfolge und gibt zugleich die zur Bearbeitung genutzten Literaturquellen an.

Tabelle 4-1: Liste der 73 Kandidatenstoffe

Lfd. Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Literatur-Quellen
1	1,1,1-Trichlorethan	71-55-6	BUA 156
2	1,1,2,2-Tetrachlorethan	79-34-5	BUA 29
3	1,1,2-Trichlorethan	79-00-5	BUA 152
4	1,1-Dichlorethan	75-34-3	HSDB
5	1,1-Dichlorethen	75-35-4	BUA 33
6	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	95-94-3	BUA 86
7	1,2,4-Trichlorbenzol	120-82-1	EU RAR
8	1,2-Dibromethan	106-93-4	BUA 66
9	1,2-Dichlorbenzol	95-50-1	BUA 53
10	1,2-Dichlorethan	107-06-2	BUA 163

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Lfd. Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Literatur-Quellen
11	1,2-Dichlorethen	540-59-0	HSDB
12	1,2-Dichlorpropan	78-87-5	BUA 155
13	1,3,5-Trichlorbenzol	108-70-3	BUA 16
14	1,3,5-Trimethylbenzol	108-67-8	BUA 46
15	1,3-Chlornitrobenzol	121-73-3	BUA 11
16	1,3-Dichlorbenzol	541-73-1	BUA 8
17	1,4-Chlornitrobenzol	100-00-5	BUA 11
18	2,3-Dichlorphenol	576-24-9	HSDB
19	2,4,5-Trichlorphenol	95-95-4	BUA 110-111
20	2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure	93-76-5	HSDB
21	2,4-Dinitrophenol	51-28-5	HSDB
22	2-Chlorphenol	95-57-8	HSDB
23	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	534-52-1	HSDB
24	2-Nitrophenol	88-75-5	BUA 75
25	3-Methyl-4-nitrophenol	2581-34-2	HSDB
26	3-Nitrophenol	554-84-7	HSDB
27	4,4'-Methyldianilin (Bis(4-aminophenyl)methan)	101-77-9	EU RAR
28	4-Chlor-2-methylphenol (p-Chlor-o-kresol, PCOC)	1570-64-5	EU RAR
29	4-Chlorphenol	1570-64-5(?)	HSDB
30	4-Methyl-2-nitrophenol	119-33-5	HSDB
31	4-Nitrophenol	100-02-7	BUA 75
32	Acetessigsäureethylester	141-97-9	EU RAR
33	Acrolein (2-Propenal)	107-02-8	EU RAR
34	Acrylamid (2-Propensäureamid)	79-06-1	EU RAR
35	Acrylnitril (2-Propennitril)	107-13-1	EU RAR
36	Benzol	71-43-2	BUA 24
37	Biphenyl	92-52-4	BUA 50
38	Butyldiglykol	112-34-5	EU RAR
39	Chlorbenzol	108-90-7	BUA 54
40	Chloroform	67-66-3	BUA 1
41	Dichloressigsäure	79-43-6	HSDB
42	Dichlormethan	75-09-2	BUA 6
43	Dieldrin	60-57-1	HSDB
44/45/46	Dinitrotoluole (2,4; 2,5; 2,6)	121-14-2, 619-15-8, 606-20-2	BUA 12
47	Diocetyltrimethylammoniumchlorid / Dialkyl (C16-18) dimethylammoniumchlorid	107-64-2	EU RAR
48	Epichlorhydrin	106-89-8	BUA 90
49	Ethylbenzol	100-41-4	BUA 178
50	Fluoressigsäure	144-49-0	HSDB
51	Hexachlorbenzol	118-74-1	BUA 119 und 215
52	Hexachlorbutadien	87-68-3	BUA 62
53	Hexachlorcyclohexan (als α -HCH)	319-84-6	HSDB
54	Hexachlorethan	67-72-1	BUA 34
55	Lindan (γ -HCH) (PSM)	58-89-9	HSDB
56	m-Dichlorbenzol	541-73-1	HSDB
57	Monochloressigsäure	79-11-8	BUA 127
58	Nitrobenzol	98-95-3	HSDB
59	Nitrotoluol	1321-12-6	HSDB
60	Nonylphenol	25154-52-3	EU RAR
61	o-Dichlorbenzol	95-50-1	BUA 53
62	o-Xylol (als Repräsentant)	95-47-6	HSDB
63	p-Dichlorbenzol	106-46-7	EU RAR
64	Pentachlorphenol	87-86-5	BUA 3
65	Perylen	198550	HSDB
66	Phenol	108-95-2	BUA 209
67	Tetrachlorethen (PER)	127-18-4	BUA 139

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Lfd. Nr.	Stoffname	CAS-Nr.	Literatur-Quellen
68	Tetrachlormethan	56-23-5	BUA 45
69	Tetrachlorphenole	25167-83-3	HSDB
70	Toluol	108-88-3	EU RAR
71	Trichloressigsäure (TCA)	76-03-9	BUA 167
72	Trichlorethen	79-01-6	BUA 95
73	Vinylchlorid (Chlorethen)	75-01-4	BUA 35

Legende:

BUA = Bericht des Beratergremiums umweltrelevante Stoffe (Ziffer gibt die Nummer des Berichtes an)

EU-RAR= Risk Assessment Bericht der EU unter 93/793/EEC

HSDB = Stoffinformationen aus der Hazardous Substances Data Base

4.1.2 Aggregation und Bewertung expositionsrelevanter Information (Stoffkennblätter)

Für die Kandidatenstoffe wurden im zweiten Schritt die zur Einstufung als prioritäre / nicht prioritäre Stoffe notwendigen Daten und Information gesammelt und übersichtlich zusammengefaßt. Dies erfolgte durch Erstellung von Stoffkennblättern, die neben den expositionsrelevanten Informationen auch bereits – wenn auch nur in reduziertem Umfang – Daten zur akuten und/oder chronischen Toxizität nach oraler, inhalativer oder dermalen Aufnahme enthielten. Der Schwerpunkt lag jedoch auf den Daten, die zur Berechnung des relativen Transferpotentials notwendig waren (siehe nächster Arbeitsschritt), sowie den Angaben, die für eine Charakterisierung von potentieller Boden und Pflanzenrelevanz (Berücksichtigung von Abbaubarkeit und Verteilung) sowie für eine Abschätzung des tatsächlichen Auftretens in der Umwelt (Produktionsmengen, Anwendung, Eintrittspfade etc.) benötigt wurden. Allgemein gesprochen wurden folgende Informationen und Endpunkte recherchiert:

- Physikochemische Stoffeigenschaften einschließlich Daten zur Abbaubarkeit in den Umweltmedien
- Expositionsrelevante Daten zu Vorkommen und Konzentration in der Umwelt unter besonderer Fokussierung auf die Kompartimente Boden und Pflanze.
- Informationen über zulässige Höchstmengen und Grenzwerte (pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe), wie sie in lebensmittel- oder futtermittelrechtlichen Richtlinien oder Vorschriften (zum Beispiel: Futtermittelverordnung, Höchstmengenverordnung) aufgeführt sind.
- LD₅₀-Werte und/oder NOAEL-Werte zur oralen und inhalativen Aufnahme.

Die Präsentation der Daten in einer Datenbank im ACCESS-Format erwies sich nicht als zielführend, da der Hauptanteil an Informationen in Form von verbalen Beschreibungen vorlag und so auch aufbereitet wurde. Die Form des Stoffkennblattes – und damit der **Kriterienkatalog** zur Relevanzprüfung und Einstufung als prioritär / nicht prioritär für eine Prüfwerteableitung – ist auf der folgenden Seite zusammengefaßt.

In diesem Stadium der Bearbeitung wurden für alle 73 Kandidatenstoffe Stoffkennblätter erstellt, die jeweils – bis auf die Ergebnisse der Modellrechnungen zum Transferpotential, die gesondert präsentiert werden – bereits die komplette verfügbare Information enthalten. Anlage A gibt auf etwa 380 Seiten alle Daten und Bewertungen wieder. Da - falls vorliegend - die abgestimmten BUA-Berichte sowie EU-Risk Assessment Berichte als Literaturquellen genutzt wurden, fand keine weitere Validitätsprüfung von Einzeldaten und – informationen statt. Vielmehr wurden die Aussagen in diesen beiden Berichtstypen als verläßlich angesehen. Eine Validitätsprüfung von Einzeldaten aus Faktendatenbanken konnte aufgrund des hohen Datenumfangs nicht durchgeführt werden; auch hier wurde die in den Faktendatenbanken bereits erfolgte Einschätzung als Basis genommen.

Auch wenn die Gesamtheit aller Information für Stoffe mit geringem Transferpotential (nächster Auswahlschritt) letztlich nicht benötigt wurde, wurde aus Gründen der späteren Nachvollziehbarkeit von Schlußfolgerungen und Bewertungen der vollständige Kriterienkatalog abgearbeitet und die Ergebnisse präsentiert.

4.1.3 Erstellung/Anpassung einer Transfermodells und Darstellung des Transferpotentials für Kandidatenstoffe

Die auf Basis eines bereits existierenden Modells erfolgte Anpassung ist in Anlage B ausführlich dargestellt und beschrieben.

Aus der Modellbetrachtung schlußfolgernd läßt sich zusammenfassen, daß das adaptierte Modell geeignet ist, relative Aussagen zum „stoffinherenten“ Transferpotential zu machen. Eine Quantifizierung des Transfers mit dem Ziel einer Berechnung von belastbaren Transferfaktoren für verschiedene Pflanzensorten ist nicht möglich.

Aus diesem Grund werden unter Nutzung einer „Standardpflanze Gerste“ für die drei Pflanzenkompartimente Wurzel, Stengel und Blatt relative Transferfaktoren berechnet. Es werden die Stoffe aus der Gesamtheit der 73 Kandidatenstoffe als prioritär für eine Weiterbearbeitung im Auswahlverfahren definiert, die folgende Bedingungen erfüllen:

Die relativen Transferfaktoren müssen sein:

Abbildung 4-1: Kriterienkatalog zur Relevanzprüfung und Einstufung als prioritär / nicht prioritär für eine Prüfwerteableitung

Kennblatt:

1. Expositionsrelevante Informationen

- 1.1 Anwendungsmuster
- 1.2 Physikochemische Eigenschaften
 - 1.2.1 Löslichkeit
 - 1.2.2 Dampfdruck:
 - 1.2.3 logPow
 - 1.2.4 Koc-Wert
 - 1.2.5 DT50-Wert (Boden)

- 1.4 Verhalten im Boden
- 1.5 Vorkommen in der Umwelt
 - 1.4.1 Atmosphäre
 - 1.4.2 Oberflächenwasser
 - 1.4.3 Grund- und Trinkwasser:
 - 1.4.4 Boden

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

- 2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)
- 2.2 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring mit begleitender Boden- oder Luftanalytik)
- 2.3 Akkumulation in Pflanzen
- 2.4 Gemessene Transfer-Koeffizienten
- 2.5 Abgeschätzte Transfer-Koeffizienten (Modell)
- 2.6 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

- 3.1 Futtermittelverordnung (FMVO):
- 3.2 Schadstoff-Höchstmengeverordnung (Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln, vom 23.3.88), geändert am 3.3. 97 (BGBl. I, S. 430):
- 3.3 Bekanntmachung des BgVV – Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln (bis 1994 durch ZEBS, ab 1994 durch BgVV):
- 3.4 Technische Hilfsstoff-Verordnung (Verordnung über die Verwendung von Extraktionslösungsmitteln und anderen technischen Hilfsstoffen bei der Herstellung von Lösungsmitteln, BGBl. I S. 3492, 1998):
- 3.5 Lösungsmittel-Höchstmenge VO:
- 3.6 Rückstands-Höchstmenge VO:
- 3.7 Richtlinie des Rates zur 2. Anpassung der Richtlinie 76/769/EEC für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen an den technischen Fortschritt (96/55/EEC) („Zubereitungsrichtlinie“):

4. Wirkeigenschaften

- 4.1 Orale Toxizität
 - 4.1.1 Akut
 - 4.1.2 Repeated Dose
- 4.2 Dermale Toxizität
- 4.3 Inhalative Toxizität
 - 4.3.1 Akut
 - 4.3.2 Repeated Dose

- für ein Pflanzenkompartiment > 100 und gleichzeitig für die beiden anderen Pflanzenkompartimente > 10 (Transferklasse 1)
- oder
- für alle 3 Pflanzenkompartimente > 10 (Transferklasse 2)
- oder
- für ein Pflanzenkompartiment > 100 und gleichzeitig für die beiden anderen Pflanzenkompartimente > 1 (Transferklasse 1)

Ziel dieser Auswahl ist es, zunächst möglichst viele Stoffe zu identifizieren, die ein Potential für einen Boden-Pflanzen-Transfer besitzen, um falsch negative Aussagen zu vermeiden. Die Gefahr einer falsch positiven Beurteilung ist durchaus gegeben, weshalb in den Folgeschritten ein weiteres Screening bezüglich der Boden- und Umweltrelevanz durchgeführt wird. Durch die Splittung in mehrere Bearbeitungsschritte kann die Transparenz des Entscheidungsprozesses verbessert werden.

Tabelle 4-2 gibt für die Kandidatenstoffe die abgeschätzten Transferfaktoren an und weist zusätzlich die oben definierten Transferklassen aus. Die Stoffe der Transferklassen 1 und 2 sind markiert; es handelt sich um **35** Verbindungen, die den im folgenden angewandten Auswahlsschritten unterzogen werden.

Arbeiten auf dem Gebiet der Phytoremediation können als nützliche Hinweise auf den Boden-Pflanzentransfer gewertet werden. Von [ITRC, 1999] und [Schnoor, 1997] wurden folgende organische Stoffe identifiziert, die durch Pflanzen aufgenommen werden können. Fett markiert sind dabei die Stoffe, die im Rahmen dieses Vorhabens unter Anwendung des mathematischen Modells ebenfalls identifiziert werden konnten:

- Pflanzenschutzmittel (Atrazin, Organophosphor Pestizide)
- Explosivstoffe (TNT, DNT, HMX, Nitrobenzole, **Nitrotoluole**)
- BTEX (**Benzol**, **Toluol**, **Ethylbenzole** und Xylol)
- Chlorkohlenwasserstoffe (**Tetrachlormethan**, Trichlormethan, **Hexachlorethan**, **Tetrachlorkohlenstoff**, **Tetrachlorethylen**, **Tetrachlorethan** und **Dichlorethan**)
- Chlorphenole (zum Beispiel **Pentachlorphenol**)
- Chlorierte aromatische Stoffe (**PCBs**, **DDT**)
- **PAKs**

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Der Vergleich zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung in den Ergebnissen. Vorhandene Unterschiede sind darauf zurückzuführen, daß die im Rahmen des Vorhabens genutzte Liste an Kandidatenstoffen aus anderen Gesichtspunkten als ausschließlich denen der Altlasten zusammengestellt worden ist.

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Tabelle 4-2: Identifizierung von prioritären Stoffen unter Berücksichtigung der relativen Transferfaktoren (fett = Stoffe zur Weiterbearbeitung; Transferklassen 1 und 2)

CAS-Nummer	Stoffname	Gesamttransferfaktor (bezogen auf dry matter)			Transferklasse
		Wurzel	Stengel	Blatt	
71-55-6	1,1,1-Trichlorethan	11,2	10,1	132	1
79-34-5	1,1,2,2-Tetrachlorethan	203	18,4	178	1
79-00-5	1,1,2-Trichlorethan	3,76	3,42	7,26	3
75-34-3	1,1-Dichlorethan	11,2	10,2	216	1
75-35-4	1,1-Dichlorethen	8,2	7,4	150	2
95-94-3	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	125	67,4	74,4	1
120-82-1	1,2,4-Trichlorbenzol	7,4	5,3	3,9	3
106-93-4	1,2-Dibromethan	7,5	6,85	1,5	3
95-50-1	1,2-Dichlorbenzol	5,6	4,9	18,1	3
107-06-2	1,2-Dichlorethan	7,9	7,3	160	2
78-87-5	1,2-Dichlorpropan	6,92	6,28	120	2
108-70-3	1,3,5-Trichlorbenzol	1,4	0,95	0,7	3
108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzol	13,8	11,3	11,4	2
121-73-3	1,3-Chlornitrobenzol	3,4	3,1	38	3
541-73-1	1,3-Dichlorbenzol	24	20,9	32,7	2
100-00-5	1,4-Chlornitrobenzol	3,6	3,3	55	3
576-24-9	2,3-Dichlorphenol	13	12	42,5	2
95-95-4	2,4,5-Trichlorphenol	3,7	3,1	4,6	3
93-76-5	2,4,5-Trichlorphenoxy-essigsäure	48,7	37,9	35	2
51-28-5	2,4-Dinitrophenol	4	3,7	99	3
121-14-2	2,4-Dinitrotoluol	2,4	2,3	45	3
619-15-8	2,5-Dinitrotoluol	2,3	2,1	45	3
606-20-2	2,6-Dinitrotoluol	2,4	2,2	51	3
95-57-8	2-Chlorphenol	1,3	1,2	215	2
534-52-1	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	5,0	4,6	76	3
88-75-5	2-Nitrophenol	15	13,6	299	1
2581-34-2	3-Methyl-4-nitrophenol	10	9,1	115	3
554-84-7	3-Nitrophenol	14	13	278	1

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

CAS-Nummer	Stoffname	Gesamttransferfaktor (bezogen auf dry matter)			Transferklasse
		Wurzel	Stengel	Blatt	
101-77-9	4,4'-Methyldianilin (Bis(4-aminophenyl) methan)	17	15	425	1
1570-64-5	4-Chlorphenol	14	12,8	182	1
119-33-5	4-Methyl-2-nitrophenol	10	9,2	205	1
100-02-7	4-Nitrophenol	2,3	2,03	56	3
141-97-9	Acetessigsäureethylester	27	24	460	1
107-02-8	Acrolein (2-Propenal)	9,2	8,4	160	2
79-06-1	Acrylamid (2-Propensäure-amid)	28	33	660	1
107-13-1	Acrylnitril (2-Propennitril)	12	11	220	1
71-43-2	Benzol	12	11	210	1
92-52-4	Biphenyl	1	0,8	0,6	3
112-34-5	Butyldiglykol	25	24	455	1
108-90-7	Chlorbenzol	11	9,8	680	1
67-66-3	Chloroform	0,5	0,5	14	3
107-64-2	Dialkyl (C16-18) dimethylammonium-chlorid	Anwendung des	Modells nicht zulässig,	da ionisch	-
84-74-2	Dibutylphthalat	0,8	0,4	0,2	3
79-43-6	Dichloressigsäure	4,2	4,03	90	3
540-59-0	Dichlorethen	12	11,5	234	1
75-09-2	Dichlormethan	6,4	5,9	126	2
117-81-7	DEHP	0,0003	1,4 E-7	1,2 E-4	3
106-89-8	Epichlorhydrin	11,8	10,7	205	1
100-41-4	Ethylbenzol	21,8	19	84	2
144-49-0	Fluoressigsäure	9,9	9	168	2
118-74-1	Hexachlorbenzol	0,03	0,0015	0,03	3
87-68-3	Hexachlorbutadien	0,4	0,1	0,4	3
67-72-1	Hexachlorethan	2,8	2,2	1,9	3
79-11-8	Monochloressigsäure	7,9	7,4	157	2
98-95-3	Nitrobenzol	7,04	6,4	132	2
1321-12-6	Nitrotoluol	1,7	1,55	34	3
25154-52-3	Nonylphenol	1,0	0,6	0,5	3
1570-64-5	p-Chlor-o-kresol	9,3	8,3	37	3
106-46-7	p-Dichlorbenzol	10,5	9,2	22,5	3

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

CAS-Nummer	Stoffname	Gesamttransferfaktor (bezogen auf dry matter)			Transferklasse
		Wurzel	Stengel	Blatt	
1321-64-8	Pentachlornaphthalin	9,1 E-7	1,2 E-8	5,3 E-2	3
87-86-5	Pentachlorphenol	11	9,3	17	2
198550	Perylen	0,4	0,02	0,04	3
108-95-2	Phenol	14	13	290	1
127-18-4	Tetrachlorethen (PER)	9	8,1	30	3
56-23-5	Tetrachlormethan	18	16,5	177	1
1335-88-2	Tetrachlornaphthalin	0,06	0,004	0,01	3
25167-83-3	Tetrachlorphenole	1,8	1,13	0,9	3
108-88-3	Toluol	9,2	8,3	82	3
76-03-9	Trichloressigsäure (TCA)	3,3	3,1	66	3
76-87-9	Triphenylzinnhydroxid	5,2	4,5	13	3
75-01-4	Vinylchlorid	6,2	5,6	127	2

Transferklassen:

- 1 = Transferfaktor mindestens für 1 Pflanzenkompartiment > 100
und für 2 Pflanzenkompartimente > 10
2 = Transferfaktor für 3 Pflanzenkompartimente > 10
oder
für 1 Pflanzenkompartiment > 100
und für 2 Pflanzenkompartimente > 1

4.1.4 Endauswahl von etwa 10 prioritären Stoffen zur Ableitung von Prüfwerten (Kombination der Information aus 2. und 3.)

Die nach der Anwendung des Transfermodells auf nur noch 36 Stoffe reduzierte Liste (35 Stoffe nach Anwendung des Transfermodells plus DODMAC) wird zunächst unter Nutzung der in den Stoffkennblättern zusammengefaßten Information zur Stoffverteilung und zur Abbaubarkeit auf potentielle Boden- und Pflanzenrelevanz hin überprüft. Dieses Screening ist kein quantitatives – wie es beispielsweise durch die Anwendung eines Scoring-Systems zur Prioritätensetzung verwendet wird –, sondern beruht ausschließlich auf begründeter Expertenabschätzung. Diese Begründungen sind in der Übersicht in Tabelle 4-3 angegeben. Die Expertenabschätzung führt zu

14 Stoffe mit potentieller Boden- und Pflanzenrelevanz

1. 1,1,1-Trichlorethan
2. 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol
3. 1,2-Dichlorethan
4. 1,2-Dichlorpropan
5. 1,3-Dichlorbenzol
6. 2-Nitrophenol
7. 4-Chlorphenol
8. Benzol
9. Chlorbenzol
10. Dialkyl (C16-18) dimethylammonium-chlorid
11. Ethylbenzol
12. Pentachlorphenol
13. Phenol
14. Tetrachlormethan

15 Stoffe ohne potentielle Boden- und Pflanzenrelevanz:

1. 1,1,2,2-Tetrachlorethan
2. 1,1-Dichlorethan
3. 1,1-Dichlorethen
4. 2,4,5-Trichlorphenoxy-essigsäure
5. 2-Chlorphenol
6. Acrolein (2-Propenal)
7. Acrylamid (2-Propensäure-amid)
8. Acrylnitril (2-Propennitril)
9. Dichlorethen
10. Dichlormethan
11. Epichlorhydrin
12. Fluoressigsäure
13. Monochloressigsäure
14. Nitrobenzol
15. Vinylchlorid

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Tabelle 4-3: Screening-Ergebnisse und Begründungen zur Identifizierung von Stoffen mit Boden- und Pflanzenrelevanz

CAS-Nummer	Stoffname	Begründung: Stoff mit potentieller Boden- und Pflanzenrelevanz	Begründung: Stoff ohne potentielle Boden- und Pflanzenrelevanz	Begründung: Stoff ohne ausreichende Grundinformation
71-55-6	1,1,1-Trichlorethan	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da eine Deposition mit anschließender Verflüchtigung stattfinden kann und mit einem ubiquitären Auftreten zu rechnen ist. Die flüchtige Verbindung ist dabei als Referenzsubstanz für den luftgetragenen Stoffeintrag zu sehen und wird bei der Vorhabensbearbeitung mitgeführt. Die Ableitung eines Prüfwertes ist nicht geplant		
79-34-5	1,1,2,2-Tetrachlorethan		Keine Einstufung als prioritär, da eine Boden-Pflanzen-Relevanz nicht mit ausreichender Sicherheit nachgewiesen werden kann, jedoch wenig plausibel erscheint.	
75-34-3	1,1-Dichlorethan		Keine Einstufung als prioritär, da die Bodenrelevanz nicht vorliegt	
75-35-4	1,1-Dichlorethen		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Bodenrelevanz vorliegt	
95-94-3	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da er unter Altlasten auftreten könnte; Persistenz liegt vor.		
107-06-2	1,2-Dichlorethan	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da er unter Altlasten auftreten könnte; Persistenz liegt vor. Die Anwendung als Nematizid ist zwar seit 1994 verboten, jedoch kann die Verbindung aus Depo-nien ausgasen und sich so weiterhin in der Umwelt befinden.		
78-87-5	1,2-Dichlorpropan	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da potentielle Relevanz für den Pfad Boden-Pflanze vorliegt		

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

CAS-Nummer	Stoffname	Begründung: Stoff mit potentieller Boden- und Pflanzenrelevanz	Begründung: Stoff ohne potentielle Boden- und Pflanzenrelevanz	Begründung: Stoff ohne ausreichende Grundinformation
108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzol			Für den Stoff liegt keine ausreichende Grundinformation vor, so daß keine Schlußfolgerung gezogen werden kann.
541-73-1	1,3-Dichlorbenzol	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da er unter Altlasten und in Sedimenten auftreten kann. Die Verbindung kann zu Chlorphenolen abgebaut werden.		
576-24-9	2,3-Dichlorphenol			Die Verbindung kann durch Abbau von o-Dichlorbenzol und Lindan in die Umwelt gelangen; es liegen jedoch keine ausreichenden Grundinformationen vor, so daß er nicht zur Weiterbearbeitung herangezogen werden sollte
93-76-5	2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt; keine Anwendung als Pflanzenschutzmittel	
95-57-8	2-Chlorphenol		Hinweise auf ein tatsächliches Auftreten in der terrestrischen Umwelt sind nicht gegeben, so daß die Verbindung nicht relevant für eine Weiterbearbeitung ist.	
88-75-5	2-Nitrophenol	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da potentielle Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt		
554-84-7	3-Nitrophenol			Es liegen jedoch keine ausreichenden Umweltinformationen vor, die eine Weiterbearbeitung im Rahmen dieses Vorhabens rechtfertigen würden, auch wenn der Stoff punktuell im Boden nachgewiesen worden ist. Eingruppierung in die Liste mit Stoffen ohne ausreichende Basisinformation und der Notwendigkeit einer Informationsakquisition.

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

CAS-Nummer	Stoffname	Begründung: Stoff mit potentieller Boden- und Pflanzenrelevanz	Begründung: Stoff ohne potentielle Boden- und Pflanzenrelevanz	Begründung: Stoff ohne ausreichende Grundinformation
101-77-9	4,4'-Methyldianilin (Bis(4-aminophenyl) methan)			Auch wenn eine Bioverfügbarkeit und ein Transfer vermutlich gegeben ist (Analogieschluß aus vergleichbaren Stoffen), reicht die Datenlage nicht aus, um die Verbindung für eine Weiterbearbeitung zu priorisieren. Die Umweltexposition scheint sehr niedrig zu sein.
1570-64-5	4-Chlorphenol	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da potentielle Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt		
119-33-5	4-Methyl-2-nitrophenol			Für den Stoff liegt keine ausreichende Grundinformation vor, so daß keine Schlußfolgerung gezogen werden kann.
141-97-9	Acetessigsäureethylester			Für den Stoff liegt keine ausreichende Grundinformation vor, so daß keine Schlußfolgerung gezogen werden kann.
107-02-8	Acrolein (2-Propenal)		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt.	
79-06-1	Acrylamid (2-Propensäureamid)		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt.	
107-13-1	Acrylnitril (2-Propennitril)		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt.	
71-43-2	Benzol	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da er unter Altlasten auftreten kann		
112-34-5	Butyldiglykol			Für den Stoff liegt keine ausreichende Grundinformation vor, so daß keine Schlußfolgerung gezogen werden kann.
108-90-7	Chlorbenzol	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt (auch: Einsatz in Pflanzenkläranlagen)		

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

CAS-Nummer	Stoffname	Begründung: Stoff mit potentieller Boden- und Pflanzenrelevanz	Begründung: Stoff ohne potentielle Boden- und Pflanzenrelevanz	Begründung: Stoff ohne ausreichende Grundinformation
107-64-2	Dialkyl (C16-18) dimethylammonium-chlorid	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt (Aufbringung auf landwirtschaftliche Böden durch Klärschlamm; Boden-Konzentrationen wurden gemessen; experimentelle Transferfaktoren liegen jedoch nur bei 0,01 – 0,025; das „Verschmutzungsszenarium sollte in jedem Fall eine Rolle spielen)		
540-59-0	Dichlorethen		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt; es findet vielmehr eine Migration in das Grundwasser statt	
75-09-2	Dichlormethan		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt.	
106-89-8	Epichlorhydrin		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt.	
100-41-4	Ethylbenzol	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt. Ein Luft-Boden-Pflanzenaustausch (einschließlich „Auskämen“) wurde beobachtet		
144-49-0	Fluoressigsäure		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt.	
79-11-8	Monochloressigsäure		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt.	
98-95-3	Nitrobenzol		Keine Einstufung als prioritär zur Weiterbearbeitung, da keine ausreichende Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt.	

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

CAS-Nummer	Stoffname	Begründung: Stoff mit potentieller Boden- und Pflanzenrelevanz	Begründung: Stoff ohne potentielle Boden- und Pflanzenrelevanz	Begründung: Stoff ohne ausreichende Grundinformation
87-86-5	Pentachlorphenol	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da er altlastenrelevant ist und mit einem verbreiteten Auftreten zu rechnen ist.		
108-95-2	Phenol	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da neben einem Abbau auch eine Aufnahme in die Pflanze stattfindet		
56-23-5	Tetrachlormethan	Der Stoff sollte als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da potentielle Boden-Pflanzen-Relevanz vorliegt		
75-01-4	Vinylchlorid		Der Stoff sollte nicht als prioritär zur Weiterbearbeitung eingestuft werden, da Konzentrationen in Nahrung auf Migration aus Verpackungsmaterialien zurückzuführen sind.	

7 Stoffe ohne ausreichende Grundinformation:

1. 1,3,5-Trimethylbenzol
2. 2,3-Dichlorphenol
3. 3-Nitrophenol
4. 4,4'-Methyldianilin (Bis(4-aminophenyl) methan)
5. 4-Methyl-2-nitrophenol
6. Acetessigsäureethylester
7. Butyldiglykol

Für die zuletzt genannten Stoffe ohne ausreichende Grundinformation zur Identifizierung ihrer Priorität wird kein experimentelles Versuchsdesign zur Datenerhebung vorgeschlagen. Diese Entwicklung liegt außerhalb des Vorhabens, da es nicht um die Erhebung eines Transfers Boden-Pflanze, sondern um die Überprüfung der grundsätzlichen Boden- oder Pflanzenrelevanz geht, wie es beispielsweise im Rahmen von Monitoringprogrammen möglich ist.

Im Folgeschritt werden die 14 Stoffe mit potentieller Boden- und Pflanzenrelevanz hinsichtlich der Möglichkeit ihres Eintritts in die Umwelt überprüft. Dazu werden sowohl die in den Kennblättern dokumentierten Informationen als auch die Ergebnisse weiterer, detaillierter Literaturrecherchen einschließlich der Recherchen in „grauer Literatur“ genutzt. Diese Überprüfung ist die Grundlage

- für einen begründeten Ausschluß von Stoffen (bei vermuteter oder tatsächlich nachgewiesener mangelnder Umweltrelevanz),
- für den Vorschlag zur Aufnahme in die Umweltüberwachung oder in gezieltes, stichprobenartiges Monitoring oder aber
- für eine Weiterbearbeitung im Vorhaben (prioritär zur Einbeziehung in das weitere Ableitungsprocedere).

Dabei werden zur Vermeidung des vorzeitigen Ausschlusses von Stoffen auch solche Chemikalien weiter in die Bearbeitung einbezogen, für die eine Bodenrelevanz zwar wenig plausibel, jedoch nicht völlig unplausibel erscheint. Der Erhalt falsch positiver Ergebnisse an dieser Stelle kann nicht ausgeschlossen werden. Im Folgeschritt werden diese Stoffe für eine verfeinerte Erhebung jedoch nicht für die Ableitung von Prüfwerten empfohlen.

Im folgenden werden Einzelbegründungen gegeben, die anschließend als Empfehlung tabellarisch zusammengefaßt werden.

1,1,1-Trichlorethan

Die Verbindung ist durch ihre langjährigen und vielfältigen Anwendungen in großen Mengen in die Umwelt gelangt. Aufgrund des relativ hohen Dampfdruckes ist die Atmosphäre das Eintrittskompartiment, aber auch in den anderen Kompartimenten konnte 1,1,1-Trichlorethan nachgewiesen werden. Die Verbindung wird auch in einer Vielzahl von Böden – sowohl in der Nähe von Emittenten als auch in landwirtschaftlich genutzten Böden und in Form von „Hintergrundkonzentrationen“ – detektiert, so daß man von einem ubiquitären Auftreten sprechen kann. Konzentrationen in Nahrungsmitteln nach deren Zubereitung liegen vielfach oberhalb der Nachweisgrenze.

Fazit:

Aufgrund von Ergebnissen aus Untersuchungen zum Transfer Boden-Pflanze mit Substanzen mit ähnlichen physiko-chemischen Eigenschaften kann davon ausgegangen werden, daß ein Boden-Pflanzen-Transfer nicht in nennenswertem Maße stattfindet. Da die Verbindung jedoch flüchtig ist, kann sie auf Pflanzen respektive Pflanzenoberflächen über den Luftpfad eingetragen wird (feuchte und/oder trockene Deposition sowie Ausgasung von der Bodenoberfläche). 1,1,1-Trichlorethan sollte jedoch **nicht** zur **Ableitung von Prüfwerten** für den Aufnahmepfad Boden – Wurzel – weitere Pflanzenteile **herangezogen** werden.

1,2,4,5-Tetrachlorbenzol

Die Verbindung wurde in der Vergangenheit vielfältig eingesetzt (zum Beispiel als Herbizid und Fungizid, als Zwischenprodukt zur Herstellung von 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure sowie als Zwischenprodukt für Flammschutzmittel, Farbstoffe und optische Aufheller). Sie entsteht bei der Chlorierung von Phenol-haltigen Abwässern sowie bei der Chlorbleichung. Eine Vielzahl von Anwendungen sind heute eingeschränkt oder verboten, da der Stoff human- und ökotoxisch ist. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß sie durch unsachgemäße Entsorgung von Transformatorölen oder durch Brände in die Umwelt gelangt. Da die Substanz als nicht biologisch abbaubar einzustufen ist, könnte sie auch in Form von Altlasten auftreten. Angaben zu Konzentrationen im Boden liegen bis auf eine Ausnahme nicht vor (Altlast in der Nähe eines Holz-verarbeitenden Betriebes; 0,3 – 15 mg/kg bis 70 cm Bodentiefe). Denkbar ist, daß durch den Abbau von HCH oder anderen, höher chlorierten Benzolen gewisse Mengen vorliegen. Aussagen zu Sedimenten wurden in der Literatur gemacht. Es ist von einer Akkumulation in der Wachsschicht von Pflanzen auszugehen.

Zur Aufnahme in die Pflanze (Pfade: Boden-Luft-Pflanze und Boden-Pflanze) wurden folgende, zum Teil nur auf Chlorbenzole allgemein zutreffende Ergebnisse dokumentiert:

Wang und Jones (1994) untersuchten die Aufnahme verschiedener Chlorbenzole durch Karottenpflanzen im Gewächshaus über 100 Tage. Die 20 L fassenden Gefäße wurden jeweils mit 20 Karottenkeimlingen besetzt. Es wurden 4 Versuchsvarianten angesetzt. Zur Kontrolle diente ein unbehandelter Boden (1). Zwei Varianten wurden mit wenig (3) bzw. viel (4) Klärschlamm gemischt. In Variante (2) wurde unbelasteter Boden mit einer Chlorbenzolmischung versetzt, die in Konzentration und Zusammensetzung der Menge Chlorbenzole in Variante (4) entsprach.

Sie stellten fest, daß die Aufnahme von 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (bzw. Chlorbenzole allgemein) sowohl über die Wurzeln als auch über die Blätter erfolgt. Beide Prozesse scheinen voneinander unabhängig zu sein, wobei die Wurzelaufnahme dominiert. Die Kontrollpflanzen enthielten nach Versuchsende sowohl in den Blättern als auch in den Wurzeln Chlorbenzole, die über die Gasphase aufgenommen wurden. Der Chlorbenzolgehalt im Wurzelgewebe stieg mit steigender Bodenkonzentration, wobei die Konzentration in der Wurzelrinde stets höher war als die im Kern. Im Vergleich zu den anderen Chlorbenzolen war der Anteil der Tetrachlorbenzole besonders hoch. Der Gehalt an Chlorbenzolen in den Blättern war positiv korreliert mit der Biomasse der Blätter.

Gewächshausstudie zur Aufnahme von verschiedenen Chlorbenzolen aus Klärschlammapplikation in Karotten (Wang und Jones 1994):

Pflanzenart	Pflanzenteil	Bodendaten % org.M. (Humus)	Bodengehalt [µg/kg TS]	Pflanzengehalt [µg/kg TS] nach 100 d	Transferfaktor	Quelle
Karotten	Blätter	(1) 2,38	0	3,0	-	Wang & Jones (1994)
		(2) 2,46	1,2	3,2	2,7	
		(3) 2,69	0,13	3,7	2,5	
		(4) 4,88	1,1	1,7	1,5	
	Wurzelrinde	(1) 2,38	0	1,7	-	
		(2) 2,46	1,2	17,0	14,2	
		(3) 2,69	0,13	3,5	26,9	
		(4) 4,88	1,1	11,0	10,0	
	Wurzelkern	(1) 2,38	0	1,3	-	
		(2) 2,46	1,2	2,1	1,8	
		(3) 2,69	0,13	0,8	6,2	
		(4) 4,88	1,1	0,92	0,84	

In der Studie werden auch die Biokonzentrationsfaktoren (Verhältnis der Chlorbenzol Konzentration im Pflanzenorgan zu der im Boden auf Basis des Trockengewichts) berechnet. Allerdings wurde bei der Konzentration der Chlorbenzole im Boden der Mittelwert aus Anfangs- und Endkonzentration eingesetzt. Die Ergebnisse weichen also leicht von der hier angewendeten Berechnung ab. Die Transferfaktoren liegen, mit einer Ausnahme, immer über 1. Es findet also eine Anreicherung statt. Im Vergleich mit den anderen untersuchten Chlorbenzolen ist der Transferfaktor der Tetrachlorbenzole am höchsten. Allerdings beträgt der Anteil des **1,2,4,5-Tetrachlorbenzol weniger als 1 % in der Gesamtmischung!!**

Trapp et al. (1990) führten Aufnahmestudien von ¹⁴C-Tetrachlorbenzol mit Weizenkeimlingen in geschlossenen Testsystemen durch. Der Studie ist nicht zu entnehmen, um wel-

ches Isomer der Verbindung es sich handelt, bzw. ob eine Mischung vorliegt. In das belüftete Gefäß wurde sowohl kontaminierter als auch unkontaminierter Boden gefüllt und mit jeweils 10 Gerstenkörnern bestückt, so daß die Aufnahme über den Sproß abgeschätzt werden konnte. Nach einer Woche Versuchsdauer wurden Boden und Pflanzen untersucht. Die Konzentration von Tetrachlorbenzol im Boden war von 2 auf 1,18 mg/kg TS gesunken. Die Pflanzen hatten 3,85 mg/kg FS aufgenommen, was einer Konzentration von 26,95 mg/kg TS entspricht. Der Transferfaktor beträgt also 3,26 (FS) bzw. 22,83 (TS). Ungefähr 70 % wurden über die Gasphase aufgenommen. Dabei blieb unberücksichtigt, ob es sich um die Ausgangsverbindung oder gebildete Metabolite handelte.

Auch diese Studie zeigt, daß Tetrachlorbenzole in Pflanzen aufgenommen wird und daß eine Akkumulation in der Nahrungskette erfolgen kann.

Scheunert et al. (1994) ergänzen die Untersuchung von Trapp et al. (1990) durch Kresspflanzen. Hier wird explizit erwähnt, daß es sich um das Isomer 1,2,3,5- und nicht 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol handelt. Aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften (log KOW 4,5 statt 4,66) sollen die Ergebnisse hier trotzdem diskutiert werden.

Der Versuchsaufbau ist dem von Trapp et al. (1990) entsprechend. Eine Aufnahme von $^{14}\text{CO}_2$ über die Blätter wird aufgrund des Versuchsaufbaus ausgeschlossen. Auch hier wurden Biokonzentrationsfaktoren, die sich auf das Frischgewicht der Pflanzen beziehen, berechnet. Sie betragen für Weizen 3,03 und für Kresse 0,80. Da keine Angaben über den Wassergehalt der Pflanzen vorliegen ist keine Umrechnung in den Transferfaktor bezogen auf das Trockengewicht möglich. Aus den Ergebnissen wird aber trotzdem deutlich, daß die Tetrachlorbenzol-Aufnahme der Kresspflanzen deutlich niedriger ist, als die der Gerstenpflanzen. Ein wichtiger Grund für diesen Unterschied ist vermutlich die Größe bzw. Biomasse der untersuchten Pflanzen. Da diese Daten nicht angegeben wurden, kann über diesen Effekt aber nur spekuliert werden. Die Autoren folgern aus den Ergebnissen, daß Einzeluntersuchungen nicht auf andere Pflanzenarten übertragbar sind und daß die Unterschiede möglicherweise mit dem Gehalt lipophiler Verbindungen in den Pflanzen zusammenhängen.

Fazit:

Da auch in neuerer Literatur – auch unter Einbeziehung von „grauer Literatur“ – keine Bodenrelevanz dokumentiert ist (keine positiven Befunde unter Altlasten oder auf anderen Böden), wird die Verbindung im Rahmen dieses Vorhabens **nicht** in das **Ableitungsverfahren** einbezogen.

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Es wird jedoch vorgeschlagen, daß der Stoff in einem zukünftigen Monitoring mit erfaßt wird, um so eine abschließende Bestätigung oder einen Ausschluß bezüglich der Boden-Relevanz zu erhalten. Das Vorliegen eines Transferpotentials Boden-Pflanze konnte experimentell für Chlorbenzole bestätigt werden.

1,2-Dichlorethan

Die Substanz weist ein breites Anwendungsspektrum auf (zum Beispiel: Zwischenprodukt, Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, Ausräucherungsmittel bei Getreide). Die Primärabbauraten im Boden liegen bei 8 – 72 d. Nach Eintrag in Boden findet neben dem Abbau eine Verflüchtigung und ein Transport in tiefere Schichten statt. Die Verbindung wird erfolgreich zur Lokalisierung von Boden- und Grundwasserkontaminationen eingesetzt. Konzentrationen über Deponien (zum Teil geschlossene Industriedeponien, die als Bauland ausgewiesen waren) lagen im Bereich von 0,1 mg/m³ und sind damit identisch mit den globalen Konzentrationen. Gärten in der Nachbarschaft von stillgelegten Deponien könnten betroffen sein (gemessene Bodenkonzentrationen in der Nähe von Häusern: < 5000 – 10.000 mg/kg Boden).

Fazit:

Da die Belastung von Hausgärten nicht ausgeschlossen werden kann und ein relatives Transferpotential vorhanden ist, sollte die Verbindung in das **weitere Ableitungsverfahren** einbezogen werden. Es wird jedoch deutlich, daß zur Zeit keine zur Prüfwerteableitung ausreichende Datenbasis vorliegt, so daß auch die Schlußfolgerung gezogen werden kann, daß zunächst experimentelle **Erhebungen** zum **Übergang Boden-Pflanze** durchgeführt werden müssen, bevor ein Wert abgeleitet werden kann.

1,2-Dichlorpropan:

Es fand und findet keine Herstellung in Deutschland statt. Jedoch wurde (wird?) die Verbindung als Lösungsmittel, Fleckenentferner auf Textilien, Scheuermittelbestandteil, Metallreiniger, Galvanisierungsmittel eingesetzt. Der Einsatz als Nematizid (Bodenentseuchungsmittel) ist in Deutschland seit 1994 verboten, jedoch in anderen EU-Mitgliedsstaaten noch zugelassen. Bei Einsatz als Nematizid konnte die Verbindung selbstverständlich im Boden und in Nahrungsmitteln nachgewiesen werden; jedoch ist dieser Eintragspfad nicht mehr relevant. Angaben zur Konzentration im Boden - beruhend auf den anderen Verwendungszwecken - liegen beispielsweise im BUA-Bericht (Stand 1994) nicht vor. Auch die neuere Literatur zeigt, daß die Möglichkeit des Eintrags Böden basie-

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

rend auf heute in Deutschland stattfindenden Verwendungen nicht nachgewiesen werden kann. Desweiteren konnte keine Untersuchung zum Transfer Boden-Pflanze gefunden werden.

Fazit:

Da sich Boden- und Pflanzenbelastungen als nicht relevant erwiesen haben, sollte die Substanz in die weiteren Betrachtungen zur Ableitung von **Prüfwerten nicht** einbezogen werden.

1,3-Dichlorbenzol:

Eine Anwendung in Deutschland ist ausschließlich die als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, Arzneimitteln und Farbstoffen. Im Boden ist grundsätzlich mit einer Anreicherung zu rechnen, jedoch liegen keine exakten Abbaudaten vor. Die Verbindung kann als Abbauprodukt von Pflanzenschutzmitteln (z.B. Lindan) im Boden auftreten. Allerdings sollten die meisten Pflanzenschutzmittel, die mögliche Muttersubstanzen von 1,3-Dichlorbenzol darstellen, in Deutschland nicht mehr zugelassen sein. Aussagen zu Konzentrationen im Boden liegen nicht vor; jedoch wurde die Verbindung im Sediment europaweit nachgewiesen. Daten zur Pflanzenbelastung liegen nicht vor.

Fazit:

Da die Verbindung als Zwischenprodukt eingesetzt wird, ist nicht mit hohen Einträgen in die Umwelt zu rechnen. Angaben zu Konzentrationen in der Luft sind älteren Datums (1979-83) und beziehen sich nicht auf Deutschland. Eine signifikante Umweltrelevanz ist nicht plausibel, so daß die Verbindung in die **weitere Bearbeitung nicht** mehr einbezogen werden sollte.

2-Nitrophenol (und 4-Nitrophenol)

2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol wurden als Pflanzenschutzmittel genutzt. Neben dieser Anwendung wird die Substanz als Zwischenprodukt für die Herstellung von Azopigmenten sowie auch von Photochemikalien eingesetzt. Es liegen Versuche in Mikrokosmenkammern zur Aufnahme in die Pflanze vor. Dabei konnte in den geschlossenen Systemen ein Transfer in die Pflanze beobachtet werden. Die Verteilung in der Umwelt unter Freilandbedingungen ist schwierig zu untersuchen, Angaben zu Bodenkonzentrationen liegen nicht vor.

Fazit:

Die Stoffe wurden in 1998 als prioritäre luftbürtige Stoffe mit Bodenrelevanz identifiziert. Ziel dieser Prioritätensetzung war die Auswahl von Schadstoffen für eine künftige chemi-

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

sche Analytik im Rahmen von Überwachungsprogrammen (Schwerpunkt Baden-Württemberg; LfU/UBA-Report, Bodenschutz 2, Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, Nutzung neuer Sammel- und Nachweisverfahren, 1999). Aktuelle Monitoring-Ergebnisse liegen jedoch noch nicht vor. Sollten sich die Verbindungen als Umweltrelevant erweisen und ein Übergang Boden-Pflanze nachgewiesen werden, so sollten in Zukunft Prüfwerte abgeleitet werden. **Für eine aktuelle Bearbeitung** im Rahmen dieses Vorhabens erscheint die **Umweltrelevanz** als zu **wenig abgesichert**.

4-Chlorphenol

Die Verbindung ist Primärabbauprodukt des Pflanzenschutzmittels MCPA. Neuere Studien belegen, daß nicht mehr als 5% des applizierten Materials zu irgendeinem Zeitpunkt nach Applikation gefunden wurden. In einer eigens angelegten Studie konnten jedoch Konzentrationen in/an Pflanzen (Kartoffeln, Möhren, Salat, Zwiebeln) in einem Garten 2 Wochen nach MCPA-Applikation Rückstände von 4-Chlorphenol gefunden werden. EUSES schätzt Aufnahmeraten von 7.97×10^{-10} mg/kg/d (aus Stengeln) und 3.4×10^{-12} mg/kg/d (aus Wurzeln) ab.

Fazit:

Die Substanz scheint **kein Kandidat** für weitere experimentelle Erhebungen oder eine Prüfwerteableitung zu sein, da die Verbindung im Boden **verhältnismäßig leicht metabolisiert** wird. Da die Verbindung als Metabolit eines zugelassenen Pflanzenschutzmittels auftreten kann, wird sie darüber hinaus auch bereits hinreichend über das Pflanzenschutzgesetz (bzw. 91/414/EEC) abgesichert.

Benzol:

Aufgrund der relativ hohen Verflüchtigungsrate und Mobilität sowie einer mittleren Abbaubarkeit im Boden ist nur von lokalem Vorkommen im terrestrischen Kompartiment auszugehen, nicht jedoch von signifikantem diffusen Eintrag. Bei Punktquellen (Produktionsstätten) werden Konzentrationen von 2-200 µg/kg gemessen (HSDB, wahrscheinlich weitere Messungen in vergleichbaren Bereichen). Im allgemeinen sind Konzentrationen von Benzol im Boden gering, es werden Werte bis zu 0,06 µg/l (??) nachgewiesen, obwohl örtlich höhere Konzentrationen auftreten können (BUA-Bericht 24, 1988). In einigen Lebensmitteln wurde Benzol nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert.

Fazit:

Da Benzol in Boden nur örtlich in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden kann, desweiteren eine Abbaupotential vorliegt, sollte die Verbindung im Rahmen dieses Vorhabens **keine** weitere **Berücksichtigung** finden. Diese Aussage deckt sich mit der Schlußfol-

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

gerung von Jensen & Endres (Ziel: Auswahl von Schadstoffen für künftige chemische Analytik; LfU/UBA-Report), BTX-Aromaten nicht als prioritäre luftbürtige Stoffe mit Bodenrelevanz einzustufen.

Chlorbenzol:

Die Substanz ist in nicht-adaptierten Böden nicht gut abbaubar; es werden Halbwertszeiten von 2 – 18 Monaten angegeben. Entsprechend kann der Stoff sowohl unter Altlasten als auch nach Klärschlammapplikation im Boden gefunden werden. Der Hauptanteil verflüchtigt von der Bodenoberfläche, wobei er jedoch anschließend könnte von Pflanzen aufgenommen werden könnte. Grundsätzlich ist ein Transfer in die Pflanze möglich. Experimentelle Erfahrungen liegen im Bereich von Pflanzenkläranlagen vor, in denen jedoch eine im Vergleich zum Boden unterschiedliche Bioverfügbarkeit vorliegt.

Fazit:

Die Substanz sollte in das weitere Ableitungsprocedere einbezogen werden, wobei jedoch bereits an dieser Stelle deutlich wird, daß weitere gezielte experimentelle Untersuchungen zur Quantifizierung der Pflanzenaufnahme sowie zur Differenzierung zwischen den Pfaden Boden-Wurzel und Boden-Atmosphäre-Blätter durchgeführt werden müssen. Die **abschließende Entscheidung** über eine Ableitung eines Prüfwertes ist an dieser Stelle noch **nicht möglich**.

Dimethyldioctyldecylammoniumchlorid (DODMAC):

Dimethyldioctyldecylammoniumchlorid (DODMAC) ist eine „eigenständige“ Substanz, die jedoch nicht produziert und im kommerziellen Sinn genutzt wird. Sie ist vielmehr eine der aktiven Komponenten des technischen Produktes Di-Tallow-Dimethylammoniumchlorid (DHTDMAC), das von kommerziellem Interesse ist. Die aktivierten Bentonite werden beispielsweise als Additive in Farben und Lacken eingesetzt.

Im Boden liegt die HWZ für eine Mineralisierung (bei Klärschlammzugabe) bei etwa 55 Wochen. Die Eliminierung von DODMAC in Kläranlagen hängt stark von der Sorption an Partikel ab. Nicht umgesetztes DODMAC kann über Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Böden eingetragen werden, so daß eine Relevanz für die Aufnahme aus dem Boden in die Pflanze durchaus gegeben ist. Experimentelle Untersuchungen zur Pflanzenaufnahme bestätigen den Transfer.

Fazit:

Unter Nutzung der Ergebnisse weiterer **experimenteller Untersuchungen** (weitere Pflanzen und Böden), die **noch durchgeführt werden müßten**, sollte ein Prüfwert abgeleitet

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

werden. Damit ist die Verbindung prioritär zur Einbeziehung in das weitere Ableitungsprocedere.

Ethylbenzol:

Die Verbindung ist in Mineralölprodukten enthalten, deren natürlicher Bestandteil sie ist. Die Hauptverwendung ist die Nutzung als Zwischenprodukt. In Nachbarschaft zu Tankstellen sowie in der Nähe von Produktionsanlagen, die mit Mineralölprodukten umgehen, werden erhöhte Bodenkonzentrationen gemessen.

Neben dem Vorkommen in Rohölprodukten sind die Aromen exotischer Früchte eine weitere natürliche Quelle.

Fazit:

Aufgrund geringer Humantoxizität sowie kaum vorliegender Bodenrelevanz scheint die **Ableitung** eines **Prüfwertes nicht notwendig** zu sein.

Pentachlorphenol

PCP wird wegen seiner fungiziden und bakteriziden Wirkung als Konservierungsmittel für Holzschutz, Textil und Leder eingesetzt. Außerhalb Europas ist es auch als Insektizid und Herbizid in der Anwendung. Die Verbindung stellt eine Quelle für PCDDs und PCDFs dar; bei unvollständiger Verbrennung können noch zusätzliche Mengen entstehen. Pentachlorphenol entsteht durch Bildung aus chlorierten Aromaten, z.B. Hexachlorbenzol.

PCP ist in der Umwelt als biologisch schwer abbaubar einzustufen; positive Befunde in Wasser, Sediment und Boden bestätigen dies. Es liegen eine Reihe von Einzelhinweisen, die jedoch nicht systematisch sind, zur Aufnahme durch die Pflanze vor.

Fazit:

Unter Nutzung der Ergebnisse weiterer experimenteller Untersuchungen (weitere Pflanzen und Böden; genau dokumentierte Bedingungen), die noch durchgeführt werden müßten, sollte ein **Prüfwert abgeleitet** werden. Damit ist die Verbindung prioritär zur **Einbeziehung** in das weitere **Ableitungsprocedere**.

Phenol:

Durch Auswascheffekte kann das in der Atmosphäre vorhandene Phenol durch Niederschläge auf den Boden gelangen (geschätzte Mengen liegen bei 2000 t Phenol/a).

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Mit dem Klärschlamm gelangten 1988 in der alten Bundesrepublik Deutschland etwa 1100 – 1400 kg Phenol auf den Boden. Nach heutiger Gesetzeslage dürfte Phenol über den Klärschlammweg nicht mehr auf den Boden eingetragen werden. An unbelasteten Standorten ist Phenol im Boden in der Regel nicht nachweisbar, was auf den leichten biologischen Abbau zurückzuführen ist. Ist der Abbau nicht möglich (zum Beispiel bei Leckagen mit hohem Phenoleintrag), ist mit einem schnellen Transport mit dem Sickerwasser in das Grundwasser zu rechnen. Eine Auswertung der VIEW-Datenbank des UBA (Stand 1988) ergab positive Nachweise von Phenol in ca. 10% der Proben von Sondermülldeponien. Mit Phenol kontaminierte Böden bei einem Gaswerk nahe Kopenhagen wiesen Konzentrationen zwischen 50 – 29000 µg/kg auf. In britischen Böden (nicht näher beschrieben) wurden Konzentrationen bis zu 600 µg/kg gemessen.

Abbau durch höhere Pflanzen ist beobachtet worden, zum Beispiel Metabolismus von Phenol in Spinat: die Aufnahme durch die Pflanze ist allerdings gering; die Blätter und Stiele enthalten etwa 0,05% des eingesetzten Phenols, die Wurzeln nur 0,007-0,019%. Eine Reihe von Wasserpflanzen bauen die Verbindung ebenfalls ab, was zur Nutzung dieser Pflanzen in Pflanzenkläranlagen führt.

Fazit:

Aufgrund der relativ guten Metabolisierung durch Pflanzen, der geringen Pflanzenaufnahme und der guten biologischen Abbaubarkeit in Böden (abgesehen von Ausnahmen wie Sondermülldeponien) sollte die Verbindung für den Pfad Boden-Pflanze keine ausgeprägte Rolle spielen und **nicht** für eine **Prüfwerteableitung** herangezogen werden.

Tetrachlormethan:

Tetrachlormethan wird als Lösungsmittel für NCl_3 zur Herstellung von Chlorgas eingesetzt, es wird verwendet zu Laborzwecken, zur Produktion von chloriertem Gummi, Paraffin und als Zwischenprodukt zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, zur Herstellung von Terephthaloyldichlorid, zur Reinigung und Absorptionsdestillation von Chlor, zur Produktion von chloriertem Gummi sowie zur Herstellung von Faseroptiken.

Nach Meßdaten aus einem kleinen ackerbaulich genutzten Gebiet der Lößzone des Vorharzes war CCl_4 an jedem Meßpunkt nachweisbar und trat in den oberen Bodenschichten in relativ hoher und im Grabensediment in niedriger Konzentration auf. Die festgestellte Tiefenfunktion der Konzentration deutet in Verbindung mit dem $\log P_{ow}$ -Wert auf eine relativ stärkere Festlegung der Substanz an Tonmineralien des Bodens bei insgesamt mäßiger Sorption. Die Meßdaten lassen vermuten, dass CCl_4 neben anderen schwerabbaubaren Stoffen auch in emissionsfernen Gebieten ubiquitär vorkommt.

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Zur Kontamination der Böden und der daraus resultierenden überregionalen Grundwassergefährdung liegen nur wenige Untersuchungen vor (Quelle: BUA-Stoffbericht 215, Ergänzungsberichte V).

Fazit:

Die vorliegende Information läßt die Schlußfolgerung zu, daß Tetrachlorkohlenstoff nur eine sehr begrenzte Bodenrelevanz hat, die möglicherweise auf einige wenige Gebiete eng begrenzt ist. Von daher sollte die Verbindung **(noch) nicht** in das **Ableitungsprocedere** aufgenommen werden, sondern es sollte im Rahmen einer **experimentellen Überprüfung** stichprobenartig nachgewiesen werden, ob die Einschätzung korrekt oder falsch ist. Gemäß der erhaltenen Resultate sollte dann weiter verfahren werden.

Die beschriebenen Schlußfolgerungen können hinsichtlich des weiteren Verfahrens mit den Stoffen klassifiziert werden als:

- prioritär für das weitere Ableitungsprocedere
- Überprüfung möglicher Boden-Pflanzenrelevanz im (stichprobenartigen?) Monitoring
- Geringe Plausibilität oder Nachweisbarkeit einer Boden-Pflanzenrelevanz.

Schon an dieser Stelle der Bearbeitung wird jedoch deutlich, daß für die für das weitere Ableitungsprocedere prioritären Stoffe keine ausreichenden experimentellen Daten zum Transfer vorliegen werden. Das bedeutet, daß experimentelle Erhebungen durchgeführt werden müssten.

Tabelle 4-4: Empfehlungen zum weiteren Vorgehen für 14 Stoffe mit ausreichender Boden- und Pflanzenrelevanz

Stoffname	Prioritär für das weitere Ableitungsprocedere	Überprüfung der mögli- chen Boden- und/oder Pflanzenrelevanz im Moni- toring	Boden-Pflanzenrelevanz wenig plausibel (Expert- Judgement) oder nicht aus- reichend nachweisbar (Expe- riment)
1,1,1-Trichlorethan *)	-	-	-
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol		X	
1,2-Dichlorethan	X		
1,2-Dichlorpropan			X
1,3-Dichlorbenzol			X
2-Nitrophenol		X	
4-Chlorphenol			X
Benzol			X
Chlorbenzol	X		

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Stoffname	Prioritär für das weitere Ableitungsprocedere	Überprüfung der mögli- chen Boden- und/oder Pflanzenrelevanz im Moni- toring	Boden-Pflanzenrelevanz wenig plausibel (Expert- Judgement) oder nicht aus- reichend nachweisbar (Expe- riment)
Dialkyl (C16-18) dimethyl- ammonium-chlorid	X		
Ethylbenzol			X
Pentachlorphenol	X		
Phenol			X
Tetrachlormethan		X	

*) nur Vergleichssubstanz, da luftgetragener Eintrag

Zusammen mit den vorab als prioritär identifizierten Stoffen sowie Stoffen aus der Klärschlamm-Diskussion (letzte mit entsprechenden Vorbehalten wie oben beschrieben) wird folgende Stoffliste weiterbearbeitet:

Tabelle 4-5: Liste vordringlicher Stoffe zur Weiterbearbeitung mit Ableitung von Prüfwerten nach BBodSchV

Lfd. Nr.	Stoff	Bereits als prioritär für den Pfad Boden-Pflanze einge- stuft	Klärschlamm- Diskussion	Im Rahmen dieser Bearbeitung als prio- ritär für den Pfad Boden-Pflanze iden- tifiziert
1	1,2-Dichlorethan			X
2	Aldrin	X		
3	Benzo(a)pyren	X	X	
4	Chlorbenzol			X
5	DDT	X		
6	DEHP		X	
7	Dialkyl (C16-18) dimethyl- ammonium-chlorid			X
8	Dioxine/Furane	X		
9	Hexachlorbenzol	X		
10	Hexachlorcyclohexan	X		
11	LAS		X	
12	Nonylphenol		X	
13	PCBs	X		
14	Pentachlorphenol			X
15	Tributylzinnverbindungen		X	

5. Höchst zulässige Schadstoffkonzentrationen in Pflanzen (pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab)

Zur Ableitung der Prüfwerte wird – wie bereits in der Einleitung erwähnt – eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Schutzgütern getroffen, die ihrerseits mit verschiedenen Bewertungsmaßstäben belegt sind. Es wird unterschieden zwischen dem Ausschluß von humantoxischen Wirkungen beim Verzehr, der Vermarktbarkeit von Nahrungspflanzen aus Acker- und Erwerbsgartenbau als Lebensmittel sowie der Verwertbarkeit von Ackerfutter und Grünlandaufwuchs als Futtermittel.

Bei Ableitung von entsprechenden Prüfwerten für **Schwermetalle** wurde zurückgegriffen auf die TRD-Werte (Ausschluß humantoxischer Wirkungen), ZEBS-Werte (Vermarktbarkeit als Lebensmittel) und die Werte der Futtermittelverordnung (Verwertbarkeit von Futtermittel).

Da ZEBS-Werte, die nicht wirkungsbezogen abgeleitet worden sind, für **organische Stoffe** nicht publiziert sind, wird vorgeschlagen, hier etwas anders vorzugehen: Die Schutzgüter „Ausschluß humantoxischer Wirkungen“ und „Vermarktbarkeit von Lebensmitteln“ werden zusammengefaßt. Die entsprechenden Prüfwerte werden unter Nutzung von Angaben zu **Rückstandshöchstmengen** (MRL-Wert; Rückstandshöchstmengenverordnung, Fassung von 21.10.1999 (BGBl. I S. 2083, geändert am 20.11.2000 (BGBl. I S. 1574)) abgeleitet.

Diese **pflanzenbezogenen Bewertungsmaßstäbe** sind offiziell abgestimmt und geben unmittelbare Nahrungsmittelbelastungen wieder, die nicht überschritten werden dürfen. Diese Werte sind geeignet, von ihnen ausgehend die jeweils höchst zulässige Bodenkonzentration zu errechnen, die ihren Einhalt sicherstellt. Jegliche Umrechnung über den Nahrungskorb, wie sie bei Nutzung von humantoxikologischen Bewertungsmaßstäben als Ableitungsgrundlage notwendig ist, entfällt. Bekannte „Sonderfälle“ hinsichtlich einer selektiven Stoffaufnahme (zum Beispiel Petersilie und Spinat) können berücksichtigt werden, da auch für diese Nahrungsmittel in der Rückstandshöchstmengenverordnung entsprechende Höchstmengen bzw. Anteile am Nahrungskorb aufgeführt sind

Rückstandshöchstmengen sind jedoch ausschließlich für Pflanzenschutzmittel dokumentiert, so daß sie nicht für die Gesamtheit der hier betrachteten organischen Chemikalien vorliegen. Für Stoffe **ohne MRL-Werte** wird deshalb ein pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab abgeschätzt (MRL'-Wert), indem auf **TRD-Werte** bzw. – falls diese nicht vorliegen – alternativ auf **ADI-Werte** zurückgegriffen wird.

Ist keiner dieser beiden humantoxikologischen Bewertungsmaßstäbe vorhanden, so könnte auf **N(L)OAEL-Werte** zurückgegriffen werden. Da es sich bei N(L)OAEL-Werten im Gegensatz zu TRD- oder MRL-Werten nicht um in Gremien abgestimmte Bewertungsmaßstäbe handelt, sondern um publizierte Daten ohne konsensuale Validitätsbewertung, und darüber hinaus N(L)OAEL-Werte nicht mit Faktoren belegt sind, die mögliche Extrapolationen und die damit verbundenen Unsicherheiten abbilden, wird vorgeschlagen, entspre-

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

chend der Vorgehensweise im Bundesanzeiger 161a Sicherheitsfaktoren einzuführen. Die Sicherheitsfaktoren berücksichtigen entsprechend der Datenlage subchronische-chronische Extrapolationen, LOAEL-NOAEL-Abschätzungen sowie zwischenartliche und innerartliche Varianzen. „Maximal ergibt sich bei multiplikativer Verknüpfung ein Sicherheitsfaktor von 10.000. Ein derartig großer Gesamtsicherheitsfaktor muß als Ausdruck sehr hoher Datenunsicherheiten angesehen werden. Grundsätzlich sind Sicherheitsfaktoren durch bessere Schätzungen zu ersetzen, wenn Informationen hierzu vorhanden sind.“ [Anonymus, 1999]. Nach Empfehlung des Bundesanzeigers 161a sollten keine TRD-Werte abgeleitet werden, wenn laut Datenlage ein rechnerischer SF > 3000 eingesetzt werden müßte.

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz
Tabelle 5-1: Pflanzlicher Nahrungskorb gemäß Rückstandshöchstmengenverordnung

Lebensmittel	Durchschnittliche Verzehrmenge eines 4-6-jährigen Mädchens [g / d]		
	roh	zubereitet	gesamt
Alle pflanzliche Lebensmittel, nur eßbare Teile (Summe aus unten stehenden Lebensmitteln, nicht identisch mit Angaben aus RückstandshöchstmengenVO)	116,4	274,0	425,5
Gemüse, allg. (im folgenden differenziert)	33	75,4	108,4
Blattgemüse, allg	k.A.	k.A.	k.A.
Fruchtgemüse, allg.	4,4	0,2	4,6
Hülsengemüse, allg. (frisch)	0,1	7,8	7,9
Kohlgemüse	0,4	3,1	3,5
Sproßgemüse (ganzes Erzeugnis nach Entfernen der verwelkten Blätter und Erde)	0,3	6,2	6,5
Wurzel- und Knollengemüse (Entfernen des Krautes und der Blätter)	3,3	11,0	14,4
Zwiebelgemüse, allg. (ganzes Erzeugnis nach Entfernen der lose anhaftenden und trockenen Außenhaut und Erde)	2,9	8,0	10,9
Getreide, gesamt			108,0
Kartoffeln (frühe und gelagerte, geschält respektive von anhaftender Erde gereinigt)		71	
Obst, allg. (frisch, ungekocht, gekühlt oder durch Gefrieren haltbar gemacht)	72	89,3	161,3

Quelle: Rückstandshöchstmengenverordnung, Fassung von 21.10.1999 (BGBl. I S. 2083, geändert am 20.11.2000 (BGBl. I S. 1574)

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Liegt keiner der humantoxikologischen Bewertungsmaßstäbe (MRL-, TRD- oder N(L)OAEL-Wert) vor, so kann selbstverständlich kein pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab abgeleitet werden.

Handelt es sich um organische Chemikalien mit kanzerogenem Potential, so sollte für den kanzerogenen und nicht-kanzerogenen Endpunkt getrennt ein pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab berechnet werden.

Bei Ableitung von pflanzenbezogenen Bewertungsmaßstäben aus TRD-, ADI- oder N(L)OAEL-Werten werden Annahmen aus der Rückstandshöchstmengenverordnung übernommen, so daß – bezogen auf die Vorgehensweise – ein möglichst hohes Maß an Übereinstimmung zwischen dem offiziellen MRL-Wert und dem abgeleiteten MRL'-Wert erzielt werden kann. Übernommene Annahmen sind insbesondere:

- Betrachtung eines 4-6-jährigen Mädchens als empfindliche Bevölkerungsgruppe
- Anwendung des auch in der Rückstandshöchstmengenverordnung genutzten Nahrungskorbes.

Eine zusammengefaßte Übersicht über den genutzten Nahrungskorb ist in Tabelle 5-1 angegeben.

Es kann zusammengefaßt werden:

- Kombinierte Prüfwertableitung für die Schutzgüter menschliche Gesundheit und Lebensmittelqualität
- Nutzung der Rückstandshöchstmenge als unmittelbarer pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab
- Ableitung eines pflanzenbezogenen Bewertungsmaßstabes unter Nutzung von humantoxikologischen Bewertungsmaßstäben (TRD-oder ADI-Werte) falls keine Rückstandshöchstmenge publiziert ist.
- Liegen keine TRD- oder ADI-Werte vor, so wird der niedrigste N(L)OAEL-Wert für Effekte nach oraler Aufnahme unter Anwendung von Sicherheitsfaktoren genutzt. Die im Bundesanzeiger 161a bei Ableitung der Prüfwerte für den Direktpfad Boden-Mensch vorgeschlagenen Faktoren werden auch hier eingesetzt.
- Übernahme der wesentlichen Annahmen aus der Rückstandshöchstmengenverordnung und Anwendung folgender Gleichung zur Berechnung des pflanzenbezogenen Bewertungsmaßstabes:

$$\text{MRL}' (i) [\text{mg/kg}] = \frac{\text{TRD-Wert} [\text{mg/kg bw d}] \times 20 \text{ kg} \times \text{Anteil (i) (Nahrungskorb)} [\% / 100]}{\text{Tägliche Aufnahme (i) [kg/d]}}$$

i	=	betrachtetes Nahrungsmittel
TRD-Wert	=	tolerierbare resorbierte Dosis
Tägliche Aufnahme	=	Bezug 4 – 6 jähriges Mädchen analog RückstandsVO, empfindliche BevölkerungsGruppe; Angaben sind der Tabelle 5-1 zu entnehmen
Gewicht eines 4 – 6 jährigen Mädchens	=	20 kg

Zur Ableitung eines Prüfwertes für das Schutzgut Qualität und Vermarktbarkeit von Futtermitteln werden die in der Futtermittelverordnung angegebenen Werte als pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe eingesetzt.

Für die betrachteten 15 prioritären Stoffe sind für die beiden Schutzziele die in Tabelle 5-2 angegebenen Werte publiziert:

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Tabelle 5-2: Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe und Basisdaten für deren Ableitung

Stoff	Schutzziel: menschliche Gesundheit und Qualität von Lebensmitteln		Schutzziel: Qualität von Futtermitteln
	Rückstandshöchstmenge ¹⁾ (mg/kg)	TRD-Wert (orale Aufnahme)	Höchstmenge Futtermittelverordnung (mg/kg) bezogen auf Feuchte von 12% ²⁾
1,2-Dichlorethan		NOEL: 120-150 mg/kg d (F 344/N-Ratten, männlich und weiblich, 5 d/Woche, 13 Wochen, subchronisch) 780 mg/kg d (B6C3F1-Mäuse, subchronisch, Nierenschädigung) 2500 mg/kg d (B6C3F1-Mäuse, 13 Wochen, Mortalität) Dosis bei Risiko 10⁻⁵: 110 ng/kg d	
Aldrin	„andere pflanzliche Nahrungsmittel“: 0,01	0,08 µg/kg d 0,1 µg/kg d (WHO) 0,03 µg/kg d (EPA) 0,03 µg/kg d (ATSDR)	0,01 (alle Futtermittel außer Fette)
Benzo(a)pyren		Kann für die orale Aufnahme nicht abgeleitet werden Dosis bei Risiko 10⁻⁵: 1,4 ng/kg d	
Chlorbenzol		70 µg/kg d (langfristige Aufnahme) 85,7 µg/kg d (WHO) 20 µg/kg d (EPA) 200 µg/kg d (kurzfristige Aufnahme)	
DDT	Kakaokerne 0,1 (Summe aus p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE und p,p'-TDE berechnet als DDT, siehe auch FuttermittelVO) Rohkaffee (durchschnittl. Aufnahme einer 36-50-jährigen Frau = 26,5 g/d (verarbeitet)) 1 (s.o.) Tee 0,2 Tee-ähnliche Erzeugnisse 0,5	1 µg/kg d (langfristige Aufnahme) 20 µg/kg d (WHO) 0,5 µg/kg d (EPA) 0,5 µg/kg d (ATSDR) 2,0 µg/kg d (kurzfristige Aufnahme); Dosis bei Risiko 10⁻⁵: 0,03 µg/kg d	0,05 (alle Futtermittel außer Fette)

	Schutzziel: menschliche Gesundheit und Qualität von Lebensmitteln		Schutzziel: Qualität von Futtermitteln
Stoff	Rückstandshöchstmenge¹⁾ (mg/kg)	TRD-Wert (orale Aufnahme)	Höchstmenge Futtermittelverordnung (mg/kg) bezogen auf Feuchte von 12%²⁾
	„andere pflanzliche Lebensmittel“ 0,05 Früchte (EU) ¹⁾ 0,05 Gemüse (EU) 0,05 Ölsaaten (EU) 0,05 Kartoffeln (EU) 0,05 Tee (EU) 0,2 Beeren & kleine Früchte (EU) 0,05 Getreide (EU): 0,05		
DEHP		Bezugswert: 20 µg/kg d (Quelle: Hassauer, M., F. Kalberlah, J. Oltmanns und K. Schneider: Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten, UBA- Berichte 4/93, ESV)	
Dialkyl (C16-18) dimethyl- ammonium-chlorid		Kein Richtwert vorhanden. NOAEL = 100 mg/kg d (Quelle: EU-RAR, Draft 10.9.1998)	
Dioxine/Furane		ADI-Wert (Deutschland): 1 pg TE /kg d TDI (WHO): 1 – 4 pg TE / kg d	Zitrustrester: 500 pg I-TEQ/kg (obere Nachweis- grenze, Summe PCDD und PCDF ausgedrückt als internationale Toxizitätsäquivalente)
Hexachlorbenzol	Gemüse, allgemein 0,05 Ölsaat, allg. 0,05 Rohkaffee (durchschnittl. Aufnahme einer 36-50-jährigen Frau = 26,5 g/d (verarbei- tet)) 0,05 „andere pflanzliche Lebensmittel“ 0,01	30 ng/kg d (langfristige Aufnahme) 800 ng/kg d (EPA) 29 ng/kg d (WHO) 20 ng/kg d (ATSDR) 300 ng/kg d (kurzfristige Aufnahme; Über- nahme der Basis für langfristige Daten); Dosis bei Risiko 10⁻⁵: 0,006 µg/kg d	0,01 (alle Futtermittel außer Fette)
Hexachlorcyclohexan	Lindan: Chicoree 2 Frische Kräuter, allg. 2 Salatarten, allg. 2 Cucurbitaceen mit ungenießbarer Schale (Kürbisse, Melone) 1 Nachtschattengewächse 1	20 ng/kg d (Summe, Dosis alpha + beta + gamma HCH) Dosis bei Risiko 10⁻⁵: 6 ng/kg d	Lindan: 0,2 (alle Futtermittel außer Fette)

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Stoff	Schutzziel: menschliche Gesundheit und Qualität von Lebensmitteln		Schutzziel: Qualität von Futtermitteln
	Rückstandshöchstmenge ¹⁾ (mg/kg)	TRD-Wert (orale Aufnahme)	Höchstmenge Futtermittelverordnung (mg/kg) bezogen auf Feuchte von 12% ²⁾
	Zuckermais 1 Hülsengemüse, allg. 1 Hülsenfrüchte (Erbsen, Bohnen, Linsen) 0,1 Blattkohle 2 Blumenkohl 2 Kohlrabi 2 Kopfkohle, allgemein 2 Sproßgemüse 2 Wurzel- und Knollengemüse 1 Karotten 0,1 Zwiebelgemüse 2 Getreide 0,1 Kartoffeln 0,1 Trauben, allg. 0,5 „übriges Obst“ 1 Ölsaaten, allg. 1 Zuckerrüben 0,1 „andere pflanzliche Lebensmittel“ 0,01		
LAS			
Nonylphenol		Keine Richtwerte vorhanden NOEL (Ratte, oral, 90 d) = 50 mg/kg d (Bewertung EU-RAR erfolgt durch MOS = NOEL / Exposition = margin of safety)	
PCBs		15 ng/kg d (langfristige Aufnahme) 70 ng/kg d (EPA, Aroclor 1016) 20 ng/kg d (EPA, Aroclor 1254) 1 - 3 µg/kg d (BGA/UBA) 20 ng/kg d (ATSDR) 250 ng/kg d (kurzfristige Aufnahme) Dosis bei Risiko 10⁻⁵: 1,3 10 ⁻³ µg/kg d	
Pentachlorphenol		3 µg/kg d (langfristige Aufnahme) 30 µg/kg d (EPA) 3 µg/kg d (WHO) 1 µg/kg d (ATSDR)	

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

	Schutzziel: menschliche Gesundheit und Qualität von Lebensmitteln		Schutzziel: Qualität von Futtermitteln
Stoff	Rückstandshöchstmenge¹⁾ (mg/kg)	TRD-Wert (orale Aufnahme)	Höchstmenge Futtermittelverordnung (mg/kg) bezogen auf Feuchte von 12%²⁾
		300 ng/kg d (kurzfristige Aufnahme; Übernahme der Basis für langfristige Daten) Dosis bei Risiko 10⁻⁵: 0,08 µg/kg d	
Tributylzinnverbindungen		Kein Richtwert angegeben. NOEL = 0,5 – 5 mg/kg Nahrungsmittel (für TBT-Verbindungen allgemein; Anwendung des Trichinella spiralis Modells; Effekt auf das Immunsystem, Wirtsresistenz) (Quelle: Environmental Health Criteria 116, UNEP/WHO, 1990)	

Legende:

- 1) Rückstandshöchstmengenverordnung, Fassung von 21.10.1999 (BGBl. I S. 2083, geändert am 20.11.2000 (BGBl. I S. 1574) und (EU) = MRL-Werte der EU, Richtlinie 96/58/EEC
- 2) Futtermittelverordnung bzw. Richtlinie 92/29/EEC über unerwünschte Stoffe und Erzeugnisse in der Tierernährung

6. Beschreibung des Transfers vom Boden in die Pflanze und Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration

Vorbemerkung:

Bei der im folgenden vorgestellten Methode zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration für den Pfad Boden-Pflanze wird an verschiedenen Stellen die Anwendung von Sicherheitsfaktoren (SF) bei unzureichender Datenlage vorgeschlagen. Dies ist nicht in Übereinstimmung mit dem Ableitungsprocedere zur Bestimmung von Prüfwerten bei Schwermetallen, wo mit statistischen Wahrscheinlichkeiten gearbeitet werden konnte. Diese elegante Form der Absicherung ist im vorliegenden Fall aufgrund der unzureichenden und heterogenen Datenlage nicht möglich.

Die vorgeschlagenen Sicherheitsfaktoren werden zur Absicherung von erzielten Aussagen eingesetzt und sollten solange angewandt werden, bis sich die entsprechende Datenbasis verbessert und stabile Ergebnisse vorliegen. Sie dienen damit auch dazu, in ad-hoc Arbeitsgruppen oder anderen Expertengremien die Diskussion zur Verbesserung der Input-Daten anzuregen.

Ähnliches gilt auch für den Vorschlag für eine als optimal anzusehende Datenbasis zur Ableitung der höchst zulässigen Bodenkonzentrationen. Die zum Teil recht hohen Variablenzahlen werden solange als optimal betrachtet, wie heterogene, schwer interpretierbare und unscharfe Studienergebnisse zur Ableitung der Prüfwerte genutzt werden müssen. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß keine zu hohen höchst zulässigen Bodenkonzentrationen errechnet werden, die den Schutz auch empfindlicher Bevölkerungsgruppen nicht mehr sicherstellen, da entsprechende Daten nicht vorlagen („worst-case approach“). Inwieweit die unter Einbeziehung von SF rein rechnerisch ermittelten höchst zulässigen Bodenkonzentrationen auch nominell als Prüfwerte für den Pfad Boden-Pflanze empfohlen werden, sollte bei der Plausibilitätsprüfung diskutiert werden.

6.1 Vorgehen bei Schutzziel menschliche Gesundheit und Qualität von Lebensmitteln

6.1.1 Transferkoeffizienten

Der Transferkoeffizient Boden - Pflanze wird definiert als der Quotient aus der Stoffkonzentration in dem betrachteten Pflanzenkompartiment (angegeben in Trockengewicht) und Stoffkonzentration im entsprechenden Boden (angegeben in Trockengewicht). Sollten Stoffkonzentrationen in Boden oder Pflanze in den entsprechenden Publikationen auf Feuchtgewicht bezogen sein, so muß umgerechnet werden. Einige übliche Wassergehalte von Nahrungsmitteln sind in Tabelle 6-1 angegeben.

Tabelle 6-1: Wassergehalte von Nahrungsmitteln sowie Grünland/Silomais [Anonymus, 1999]

Nahrungsmittel	Wassergehalt [%]
Blattgemüse (ausgenommen Petersilienblätter, Küchenkräuter und Spinat)	90,0
Früchte und Rhabarber	94,5
Fruchtgemüse	92,0
Gemüse	90,0
Grünland, Silomais	12,0
Kartoffeln	77,8
Knollensellerie	88,6
Kopfsalat und andere Salate	95,0
Küchenkräuter	81,9
Möhren	88,2
Petersilienblätter	81,9
Roggenkörner	13,7
(Schalen-)Obst	90,0
Spinat	91,9
Sproßgemüse	90,0
Weizenkörner	13,2
Wurzelgemüse (ausgenommen Knollensellerie)	90,0

Die Gleichung zur Berechnung des Transferkoeffizienten lautet:

$$f_{\text{Transfer (i,j)}} = \frac{C_{\text{Pflanze (i)}} [\text{mg/kg TG}]}{C_{\text{Boden (j)}} [\text{mg/kg TG}]}$$

6.1.2 Berechnung der höchst zulässigen Bodenkonzentration

Der Stofftransfer ist von Pflanzen- und Bodeneigenschaften abhängig und müßte strenggenommen für jedes übliche Nahrungsmittel im deutschen Nahrungskorb (siehe zum Beispiel Tabelle 5-1) und jeden repräsentativen Boden getestet werden. Da jedoch nicht davon auszugehen ist, daß eine solch große Anzahl von Variablen experimentell untersucht worden ist, werden folgende Vorschläge für eine optimale Datenlage und – bei unzureichender Datenlage – für die Nutzung von Sicherheitsfaktoren gemacht, die bei der kalkulatorischen Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentration zugrundegelegt werden:

1. Die optimale Datenlage wird charakterisiert durch 5 getestete Böden (mit einem repräsentativen Spektrum an transferbestimmenden Stoffeigenschaften, insbesondere dem organischen Kohlenstoffgehalt) mit jeweils allen in Tabelle 5-1 genannten 10 repräsentative Nahrungsmittel. Im Fall des Vorliegens systematischer Erhebungen zum Transfer Boden-Pflanze werden drei Böden und sechs Nahrungsmittel als optimal angesehen (siehe auch Kapitel 6.7).

2. Aus den experimentell bestimmten Transferfaktoren für ein Nahrungsmittel wird der Mittelwert berechnet (unter Zusammenfassung der Ergebnisse für alle Böden, jedoch ggf. unter begründetem Ausschluß von nicht interpretierbaren Testergebnissen). Es wird der Mittelwert und nicht die 90. Perzentile bestimmt, da nicht davon ausgegangen werden kann, daß für alle Stoffe eine statistische Auswertung durchgeführt werden kann.
3. Liegt hinsichtlich der getesteten Böden keine optimale Datenlage vor, so werden auf den pro Nahrungsmittel berechneten Mittelwert Sicherheitsfaktoren (SF_{Boden}) geschlagen, die sich folgendermaßen definieren:

Tabelle 6-2: Sicherheitsfaktoren zur Berücksichtigung der Datenlage bezüglich Anzahl getesteter Böden

Datenlage	SF_{Boden} 1 - 3
5 Böden pro Nahrungsmittel	1
3 – 4 Böden pro Nahrungsmittel	3
1 – 2 Böden pro Nahrungsmittel	5

Die Bioverfügbarkeit einer organischen Chemikalie im Boden und damit das Potential, für eine Aufnahme über die Pflanzenwurzel zur Verfügung zu stehen, ist in starkem Maße abhängig vom Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden. In landwirtschaftlichen Böden schwankt C_{org} erfahrungsgemäß etwa zwischen 1 – 8 %. Um die experimentell nicht erhobenen Einflüsse von C_{org} auf den Transfer der konkret betrachteten Chemikalie dennoch näherungsweise abzubilden, jedoch auf der anderen Seite keinen nicht-praktikablen Sicherheitsfaktor zu nutzen, wird ein Faktor von maximal 5 vorgeschlagen. [Brüne et al, 1980] zeigen für HCH im Mittel aller Pflanzenkulturen sowie Bodengehalte und –eigenschaften Schwankungen im Transferfaktor von maximal 45. Dabei ist bereits zwischen verschiedenen Pflanzenkulturen mit einer Schwankung von 1 – 30 rechnen (siehe unten), was allerdings einer geringfügigen Überschätzung des Einflusses von Bodenparametern auf den Transfer bei Nutzung eines $SF_{\text{Boden}} = 5$ entspricht.

4. Die höchst zulässigen Bodenkonzentrationen werden zunächst für jedes getestete Nahrungsmittel getrennt abgeleitet. Dazu wird die Gleichung:

$\text{Höchst zulässige kalkulatorische Bodenkonzentration (i) [mg/kg TG]} = \frac{\text{MRL (i) [mg/kg FG]}}{f_{\text{transfer (i)}} [1 - (\text{Feuchte [\%]} / 100)]}$

eingesetzt mit:

MRL = maximum residue level, Rückstandshöchstmenge [mg/kg FG], pflanzenbezogener Bewertungsmaßstab

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

$f_{\text{transfer (i)}}$ = Mittelwert der Transferfaktoren für Nahrungsmittel (i)
 Eine Korrektur bezüglich des Feuchtegehaltes ist notwendig, da sich die Angaben in der Rückstandshöchstmengenverordnung auf Nahrungsmittelfeuchtgewichte beziehen, wohingegen der Transferfaktor auf Trockengewichte bezogen wird (siehe oben; zum Wassergehalt von Nahrungsmitteln siehe Tabelle 6-1).

Die abschließend vorzuschlagende höchst zulässige kalkulatorische Bodenkonzentration, die die Basis für eine Plausibilitätsprüfung und anschließende Expertendiskussion ist, entspricht der aus dem Ensemble der getesteten Nahrungsmittel niedrigsten berechneten höchst zulässigen Bodenkonzentration. Da nicht von einer optimalen Datenlage - das heißt von 10 getesteten Nahrungsmitteln - ausgegangen werden kann, wird auch hier die Anwendung von Sicherheitsfaktoren ($SF_{\text{Nahrungsmittel}}$) auf die niedrigste berechnete höchst zulässige Bodenkonzentration vorgeschlagen.

Ein Screening von vorliegenden Transferfaktoren, zum Beispiel für Hexachlorbenzol, zeigt bei vergleichbarem Testdesign Schwankungen zwischen den Nahrungsmitteln von Faktoren im Bereich von 2 bis 30. Unter der Voraussetzung, daß es sich bei 3 – 5 untersuchten Nahrungsmitteln (siehe Tabelle 6-3) nicht ausschließlich um Lebensmittel aus einer Gruppe, zum Beispiel verschiedene Getreidesorten, handelt, werden die in Tabelle 6-3 vorgestellten Sicherheitsfaktoren eingesetzt. Weiterhin wird vorgeschlagen, bei Vorliegen von nur 1 – 2 getesteten Nahrungsmitteln keine höchst zulässige Bodenkonzentration als Basis für die Ableitung eines Prüfwertes vorzuschlagen, da diese Entscheidungsgrundlage zu unsicher ist.

Tabelle 6-3: Sicherheitsfaktoren zur Berücksichtigung der Datenlage bezüglich Anzahl getesteter Nahrungsmittel

Datenlage	$SF_{\text{Nahrungsmittel}}$ 1 - 3
9 – 10 getestete Nahrungsmittel	1
6 – 8 getestete Nahrungsmittel	3
3 – 5 getestete Nahrungsmittel	10
1 – 2 getestete Nahrungsmittel	Kein Vorschlag für höchst zulässige Bodenkonzentration sinnvoll, da zu unsichere Datenlage

6.1.3 Gefahrenbezug

Im vorliegenden Vorhaben geht es um die Ableitung von Prüfwerten, das heißt von Bodenkonzentrationen, bei deren Überschreitung im Einzelfall festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung vorliegt. Daraus wiederum ergibt sich die Pflicht zur Gefahrenabwehr. Prüfwerte sind von daher eng verknüpft mit dem Gefahrenbegriff, der im Sinne des BBodSchG ist mit der hinreichenden Wahrscheinlichkeit eines Schadenseintritts korreliert.

Die Ableitung von Prüfwerten für die unterschiedlichen Nutzungen erfolgt unter Einbeziehung humantoxikologischer Bewertungsmaßstäbe (oder im vorliegenden Fall pflanzenbezogener Bewertungsmaßstäbe), die ihrerseits jedoch mit Vorsorgeaspekten korreliert sind. Aus diesem Grund wird – zur Herstellung eines Gefahrenbezugs – der entsprechende Bewertungsmaßstab mit einem Gefahrenfaktor belegt, der sich seinerseits aus der humantoxikologischen Datenqualität und –aussagegehalt ergibt. Im Bundesanzeiger 161a heißt es dazu:

„Bei einer Belastung des Menschen mit einem Schadstoff bis zur Höhe des auf empfindliche Personengruppen der Allgemeinbevölkerung zugeschnittenen NOAEL_e ist eine Schädigung der Gesundheit selbst empfindlicher Personen nicht wahrscheinlich. Eine Überschreitung dieser „praktisch sicheren Dosis“ stellt nicht zwangsläufig eine Gesundheitsgefährdung dar; es kann aber gesundheitlich bedenklich sein, wenn die Überschreitung erheblich ist und über längere Dauer erfolgt.

Bei einer Belastung der gesunden erwachsenen Bevölkerung in Höhe der niedrigsten Dosis mit für sie noch als wahrscheinlich schädlich bewerteter Wirkung (LOAEL_E) erscheint dagegen eine Schädigung der Gesundheit empfindlicher Personen als gewiß.

Die gefahrenbezogene Körperdosis GD liegt zwischen dem NOAEL_e und dem LOAEL_E . Für empfindliche Individuen wäre der Gefahrenbezug zwischen „unwahrscheinlich“ (NOAEL_e) und „sehr wahrscheinlich“ (LOAEL_E), mithin auf dem Niveau „hinreichend wahrscheinlich“ anzusetzen. Für die Bestimmung der gefahrenbezogenen Dosis ist eine **Interpolation** notwendig, die **von** dem NOAEL_e bzw. **TRD-Wert ausgeht** und zu einem Ergebnis führt, das deutlich kleiner ist als LOAEL_E und nach Möglichkeit dem vermuteten LOAEL_e entspricht.

Ein sinnvolles und plausibles Ergebnis für eine gefahrenbezogene Dosis ergibt sich aus der Multiplikation des TRD-Wertes mit jeweils dem logarithmischen Mittelwert der humanrelevanten Sicherheitsfaktoren, die für die Extrapolation des TRD-Wertes verwendet worden sind. Dieser Mittelwert entspricht der Quadratwurzel aus dem Gesamtextrapolationsfaktor zwischen dem chronischen $\text{NOAEL}_e = \text{TRD}$ und dem chronischen gemessenen NOAEL_{TV} ($TV =$ aus Tierversuch), LOAEL_E oder NOAEL_E .

Da im Fall der Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für den Pfad Boden-Pflanze MRL-Werte als Berechnungsgrundlage genutzt werden, wird zur Einbeziehung des Gefahrenaspekts folgende substanz-spezifische Vorgehensweise vorgeschlagen:

1. Vergleich des TRD-Wertes und des durch Umrechnung aus dem MRL-Wert berechneten zugeführten Dosis.
2. Liegen beide Werte nahe beieinander, so wird der zur Ableitung von Prüfwerten für den Direktpfad genutzte Gefahrenfaktor eingesetzt.
3. Die höchst zulässige kalkulatorische Bodenkonzentration wird multiplikativ mit dem Gefahrenfaktor verknüpft.
4. Ist die unter 1. und 2. genannte Information für den betrachteten Stoff nicht vorhanden, wird pauschal ein Gefahrenfaktor von 10 eingesetzt, solange keine plausible Gründe dagegen sprechen.

6.1.4 Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Sind für die betrachtete organische Chemikalie keine Rückstandshöchstmengen publiziert, die die tolerablen Stoffkonzentrationen im entsprechenden Nahrungsmittel wiedergeben, wird die höchst zulässige Bodenkonzentration auf der Basis von TRD-Werten – bzw. von ADI-Werten oder N(L)OAEL-Werten, falls keine TRD-Werte vorliegen – abgeleitet. Die genutzte Gleichung ist in Kapitel 5 angegeben.

Die Verwendung von MRL-Werten bzw. MRL'-Werten ist mit unterschiedlichen Aussagesicherheiten belegt, da im ersten Fall pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe bereits justiziabel abgeleitet sind, wohingegen im Fall der Anwendung von MRL'-Werten diese erst aus anderen Bewertungsmaßstäben unter Nutzung der vorgeschlagenen Gleichung berechnet werden. Von daher sollten auch hier Sicherheitsfaktoren ($SF_{\text{humantox_Bewertungsmaßstab}}$) eingesetzt werden:

Tabelle 6-4: Sicherheitsfaktoren zur Berücksichtigung der Informationslage bezüglich pflanzenbezogener Bewertungsmaßstäbe

Informationslage	$SF_{\text{humantox_Bewertungsmaßstab}}$
N(L)OAEL-Werte sind publiziert	entsprechend Bundesanzeiger 161a, jedoch nicht höher als 3000
Keine N(L)OAEL-Werte vorhanden	Kein Vorschlag für höchst zulässige Bodenkonzentration sinnvoll, da zu unsichere Datenlage

6.1.5 Anwendung der Sicherheitsfaktoren

Die verschiedenen Sicherheitsfaktoren werden multiplikativ angewandt, so daß rein kalkulatorisch maximal ein Faktor von 15.000 zum Tragen kommen könnte. Ziel der Anwendung dieser Sicherheitsfaktoren ist – wie bereits in der Vorbemerkung zu diesem Kapitel dargestellt – die Initiierung von Aktivitäten zur Vereinheitlichung einer Teststrategie für den Pfad Boden-Pflanze. Die nach dem vorgeschlagenen Verfahren kalkulatorisch abgeleiteten höchst zulässigen Bodenkonzentrationen können in der anschließenden Plausibilitätsprüfung kritisch diskutiert und ggf. begründet modifiziert werden.

Datenlage	Sicherheitsfaktor
	$SF_{\text{Boden}} \mathbf{1 - 3}$
5 Böden pro Nahrungsmittel	1
3 – 4 Böden pro Nahrungsmittel	3
1 – 2 Böden pro Nahrungsmittel	5
	$SF_{\text{Nahrungsmittel}} \mathbf{1 - 3}$
9 – 10 getestete Nahrungsmittel	1

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Datenlage	Sicherheitsfaktor
6 – 8 getestete Nahrungsmittel	3
3 – 5 getestete Nahrungsmittel	10
1 – 2 getestete Nahrungsmittel	Kein Vorschlag für höchst zulässige Bodenkonzentration sinnvoll, da zu unsichere Datenlage
SF_{humantox} Bewertungsmaßstab	
N(L)OAEL-Werte sind publiziert	siehe Bundesanzeiger 161a (max 3000)
Keine N(L)OAEL-Werte vorhanden	Kein Vorschlag für höchst zulässige Bodenkonzentration sinnvoll, da zu unsichere Datenlage

6.2 Vorgehen bei Schutzziel Qualität von Futtermitteln

Annahmen und Fakten

Bei Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für das Schutzziel Qualität von Futtermitteln werden Fakten und Annahmen, wie sie im Bundesanzeiger 161a [Anonymus, 1999] veröffentlicht sind und auch auf Schwermetalle bereits angewandt wurden, übernommen.

Zusammengefaßt handelt es sich dabei um folgende Annahmen:

- Grünland und Ackerflächen für Silomaisanbau werden parallel behandelt, da „für Ackerflächen, die zum Anbau von Futtergräsern genutzt werden, die gleichen Transferbedingungen Boden/Pflanze anzunehmen sind wie bei Grünlandflächen...“ Für Ackerflächen zum Silomaisanbau werden bei Einhaltung der Werte für Grünland in der Regel die Vorgaben der Futtermittelverordnung gewährleistet. Daher wird auch für diese Flächen eine Anwendung der Werte für Grünland vorgesehen.
- Basis für die pflanzenbezogenen Bewertungsmaßstäbe sind die Richtlinie 1999/29/EG des Rates ... über unerwünschte Stoffe und Erzeugnisse in der Tierernährung sowie die Futtermittelverordnung.
- Höchstmengen sind angegeben für Aldrin, DDT, HCB, HCHs und Dioxine, wobei keine Differenzierung zwischen Futtermitteln („Alleinfuttermittel“) und Nutztieren erfolgte. Zwangsläufig können auch im Vorhaben keine entsprechenden Differenzierungen vorgenommen werden.
- Es erfolgt keine Ableitung von Prüfwerten für andere als die genannten Stoffe, da es die Möglichkeiten des Vorhabens überschreitet, tolerable Höchstmengen abzuschätzen.

Verschmutzungsszenarium:

Bei Futtermitteln und Grünlandaufwuchs ist mit einer Verschmutzung von anhaftenden Bodenpartikeln zu rechnen, die von den Tieren aufgenommen werden kann, was wiederum bei entsprechenden Stoffeigenschaften zu einer Anreicherung in der Nahrungskette führen könnte. Wie im Bundesanzeiger 161a erwähnt, ist dabei von einer unvermeidbaren Verschmutzung bzw. Bodenaufnahmerate mindestens im Bereich von 2 – 4 % bezogen auf Futtertrockenmasse auszugehen.

Bei Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration wird zur tatsächlich gemessenen Pflanzenkonzentration 3% des Gesamtgehaltes im Boden addiert. Unter „Gesamtgehalt“ im Boden werden hier strenggenommen und im Sinne einer worst-case Abschätzung sowohl die extrahierbaren als auch die nicht-extrahierbaren Anteile verstanden.

6.3 Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für das Schutzziel menschliche Gesundheit und Qualität von Lebensmitteln

Vorbemerkung:

Informationen zum Transfer Boden-Pflanze sind – selbst für gut untersuchte – organische Chemikalien sehr heterogen in bezug auf das jeweilige Versuchsdesign, was zu versuchsbedingten Unterschieden in den Aussagen führt. Die Interpretierbarkeit der publizierten Daten, gerade in älteren Veröffentlichungen, wird zusätzlich durch gelegentlich fehlende Angaben von Testbedingungen, wie beispielsweise einer detaillierten Charakterisierung des verwendeten Bodens, erschwert.

Die vorliegenden Informationen wurden aufbereitet und dokumentiert, begründete Vorschläge für die Nutzung publizierter Daten gemacht und – falls diese Basis ausreichte – rein rechnerisch höchst zulässige Bodenkonzentrationen abgeleitet. Im Fachgespräch im Umweltbundesamt am 16. Januar 2002 wurden für jede Substanz Schlußfolgerungen gezogen und Empfehlungen ausgesprochen, die in das jeweilige Fazit einbezogen worden sind.

Eine grundsätzliche Empfehlung des FG am 16.1.2002 war die Präsentation der Thematik in der LABO-Sitzung am 29.1.2002. Die Darstellung der Vorgehensweise und damit verknüpfter offener Frage sollte kombiniert werden mit einer Abfrage der Länder zur Bereitstellung möglicherweise noch vorhandener Daten und Informationen zum Transfer Boden-Pflanze sowohl für die identifizierten als auch für weitere Stoffe und Stoffgruppen. Daneben wurde der Vorschlag der Einrichtung einer ad-hoc Arbeitsgruppe zur Beurteilung der umfangreichen, jedoch sehr heterogenen Datensätze für die Stoffgruppen HCH, PCBs und PAKs mit dem Ziel einer konsensualen Auswahl der für die Ableitung von Prüfwerten zu nutzenden Datensätze.

Die Aufbereitung und Dokumentation der vorliegenden Daten zum Transfer Boden-Pflanze für 12 der als prioritär identifizierten Stoffe liegt in Anhang C in Form von Stoffberichten vor. Waren keine Informationen zum Übergang vom Boden in die Pflanze vorhanden, wurden keine Stoffberichte erstellt. Bezüglich weiterer Hintergrundinformationen zu diesen Stoffen wird auf die Kennblätter in Anhang A verwiesen. Für die Chemikalien oder Chemikaliengruppen HCH, PCBs und PAHs wurde von A. Nestler eine Projektarbeit vorgelegt zum Thema „Transfer von Hexachlorcyclohexan, Polychlorierten Biphenylen und Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen im Pfad Boden-Pflanze“, Berlin 12/2000. Die Ergebnisse – und insbesondere die Schlußfolgerungen – dieser Arbeit fließen zum Teil durch wörtliche Zitate in die folgende Diskussion ein.

6.3.1 1,2-Dichlorethan

Gemessene Konzentrationen über Deponien (zum Teil geschlossene Industriedeponien, die als Bauland ausgewiesen waren) lagen im Bereich von $0,1 \text{ mg/m}^3$. Als Konsequenz aus dieser Belastung könnten auch Gärten in der Nachbarschaft von stillgelegten Deponien betroffen sein; beispielsweise wurden Bodenkonzentrationen in der Nähe von Häusern im Bereich von $< 5000 - 10.000 \text{ mg/kg}$ Boden gemessen. Diese Fakten weisen auf eine mögliche – wenn auch lokal sehr eng begrenzte – Bodenrelevanz hin. Ein Transferpotential Boden-Pflanze konnte unter Nutzung des mathematischen Modells abgeschätzt werden. Die Detailüberprüfung von wissenschaftlichen online-Datenbanken sowie des Internet zeigte, daß keine zur Prüfwerteableitung ausreichende Datenbasis vorliegt.

Fazit:

Nach jetzigem Kenntnisstand ist keine Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden-Pflanze notwendig, da sich Fälle einer Bodenkontamination – wenn überhaupt – auf sehr eng begrenzte Gebiete beschränken. Die Substanz sollte jedoch in die Ländenumfrage (LABO-Sitzung am 29.1.2002) aufgenommen werden, da das Vorliegen weiterer Kontaminationsfälle in Deutschland nicht ausgeschlossen werden kann.

6.3.2 Aldrin

Aus den in Anhang C vorgestellten wissenschaftlichen Arbeiten können die folgenden Schlüsse zum Transfer von Aldrin in Pflanzen gezogen werden:

- Die meisten Untersuchungen fanden an Wurzelgemüsen im Freiland statt. Aufgrund der fehlenden Daten lassen sich Transferfaktoren nur auf Basis des Pflanzenfrischgewichts berechnen. Hier zeigt sich, daß sich vor allem in den Wurzelrinden höhere Konzentrationen an Aldrin-Äquivalenten finden lassen. Ein Transport in den Wurzelkern und in die

Blätter findet in geringem Maße statt. Bei Untersuchungen mit Getreiden (Mais, Weizen) wurden nur geringe Wirkstoffmengen in den eßbaren Pflanzenteilen (Körnern) nachgewiesen.

- Bei hohen Bodengehalten ist sortenabhängig auch im Wurzelkörper von Karotten mit Rückständen zu rechnen [Lichtenstein et al., 1965]
- Die Aufnahme von Aldrin ist pflanzenspezifisch unterschiedlich hoch. In Karotten fand eine Aldrinaufnahme statt, in Rettich, Runkelrübe und Zwiebel dagegen kaum [Harris & Sans, 1967].
- Auch eine Aufnahme durch Zuckerrüben wurde in verschiedenen Versuchen bestätigt. Hier zeigte sich eine positive Korrelation des Gehalts in der Rübenschale mit der des umgebenden Bodens [Kohli et al., 1973].
- In den eßbaren Pflanzenteilen werden Aldrin-Äquivalente nur in Spuren nachgewiesen [Weisgerber et al., 1974].
- Die Ergebnisse aus Kurzzeit-Exsikkator-Versuchen lassen sich für Aldrin nicht auf das Verhalten im Freiland übertragen, da dort die Mineralisierung des Wirkstoffs deutlich erhöht ist und der Umsatz in den Pflanzen deutlich niedriger ist [Kloskowski et al., 1981].

Unter Berücksichtigung der Freilandversuche von [Weisgerber et al., 1974] und [Kohli et al., 1973] werden beispielhaft höchst zulässige Bodenkonzentrationen berechnet. Die kombinierte Nutzung von Freiland- und Labordaten zur Ableitung dieser Bodenkonzentrationen erscheint aufgrund der sehr verschiedenen Versuchsbedingungen, die zu Unterschieden in den Transferkoeffizienten von bis zu einem Faktor von 10 führen, nicht möglich. Grundsätzlich wird der Nutzung von Freilanddaten der Vorzug gegeben, da diese realistische Umweltbedingungen widerspiegeln (zur grundsätzlichen Datendiskussion siehe Kapitel 6.6).

Die Werte für den Transfer in die Zuckerrübe werden nicht zur Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für das Schutzgut menschliche Gesundheit / Nahrungsmittelqualität herangezogen. Bei Aufarbeitung der Zuckerrüben zum Endprodukt Zucker (raffinieren) ist nicht von einer Rest-Kontamination des Zuckers auszugehen. Die entsprechenden Ergebnisse sollten jedoch zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration für das Schutzgut Futtermittelqualität herangezogen werden, wobei die Verfütterung von Zuckerrübenschnitzeln betrachtet wird. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Knollen vor Verfütterung lediglich von anhaftendem Boden befreit und dann gehäckselt werden, jedoch nicht geschält werden. Von daher wird der Gesamtgehalt an Aldrin/Dieldrin in Rinde und Rübenkörper in die Berechnung einbezogen.

Bei der Ableitung wird nicht zwischen Aldrin und Dieldrin unterschieden, da die Publikationen zwar für die hoch belasteten Pflanzenteile – die jedoch bei Mais und Weizen nicht mit den zum Verzehr geeigneten Teilen identisch sind – eine Differenzierung angeben, dies für die gering belasteten Körner dahingegen (vermutlich aus analytischen Gründen; Konzentrationen unterhalb der Einzelbestimmungsgrenze) nicht tun.

Die folgende Tabelle faßt Input-Daten und berechnete höchst zulässige Bodenkonzentrationen zusammen. Die Mittelwerte für Transferfaktoren beziehen sich auf Boden- und Pflanzentrockengewicht; ggf. wurde umgerechnet. Die eingesetzte Gleichung entspricht der in Kapitel 6.1 vorgestellten.

Nahrungsmittel	Geschätzte Qualität der Studie	Mittelwert Transferfaktor	Anzahl Böden	SF _{Boden}	Wassergehalt (%)	Berechnete Bodenkonzentration (µ/kg)
Mais (Korn)	Relativ hoch	0,006	1	5	12,5	380
Weizen (Korn)	Relativ hoch	0,005	1	5	12,8	460

Weitere wesentliche Eckpunkte:

Eckpunkt:	Wert :
Rückstandshöchstmenge	0,01 mg/kg (für „andere Nahrungsmittel“)
TRD-Wert	0,08 µg/kg d
unit risk Wert	entfällt
Rückstandshöchstmenge in zugeführte Dosis umgerechnet	0,2 µg/kg d
Gefahrenfaktor nach GvU	10
Hintergrundwert	Hintergrundgehalte von Aldrin liegen, sofern überhaupt nachweisbar, im Spurenbereich. Es liegen keine Angaben über Aldrin und Dieldringehalte in Altlasten vor [GvU, 4. Erg.-Lfg. 3/01].
Höchstmenge Futtermittelverordnung	0,01 mg/kg Futtermittel (FG)
Prüfwert Kinderspielflächen	2 mg/kg

Streng genommen sollte keine höchst zulässige Bodenkonzentration berechnet werden, da die Anzahl der getesteten Nahrungsmittel lediglich zwei beträgt. Berücksichtigt man dennoch die Zuckerrüben als weitere getestete Pflanze, so könnte ein $SF_{\text{Nahrungsmittel}} = 10$ (d.h. für drei getestete Nahrungsmittel) angewandt werden. Wird $SF_{\text{Nahrungsmittel}} = 10$ sowie ein Gefahrenfaktor $GF = 10$ auf die niedrigste berechnete Bodenkonzentration (d.h. für Mais) angewandt, so erhält man eine

höchst zulässige Bodenkonzentration = 0,4 mg Aldrin /kg Boden.

Dieser Wert ist ausschließlich exemplarisch und als rechnerische Größe zu verstehen, der in diesem Stadium der Ableitung noch keine justiziable Grundlage bilden kann. Vergleicht man diesen rechnerisch erhaltenen Wert mit den Prüfwert für den Direktpfad Boden-Mensch (empfindlichste Nutzung Kinderspielfläche; 2 mg Aldrin/kg Boden), so werden Unterschiede deutlich. Gründe für die Differenzen werden in Kapitel 6.5 vorgestellt

Fazit:

Grundsätzlich wird die Betrachtung Aldrins zur Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden-Pflanze empfohlen.

Die valide Studie zur Aufnahme von Aldrin in Zuckerrüben sollte nicht zur Berechnung eines Wertes für das Schutzgut menschliche Gesundheit / Qualität von Nahrungsmitteln herangezogen werden, da eine entsprechende Zubereitung von Zucker und Zuckerrübensirup Aldrinbelastungen im Endprodukt als unwahrscheinlich erscheinen läßt. Die Werte für die Aufnahme Aldrins in Zuckerrüben bilden dahingegen eine gute Basis zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration für das Schutzgut Futtermittelqualität.

Vor Ableitung eines justiziablen Prüfwertes muß zunächst die Aussagesicherheit erhöht werden. Derzeit höchste Unsicherheiten bei der Ableitung sind in der Nutzung der Sicherheitsfaktoren zu sehen. Das bedeutet, daß entweder nach weiteren Veröffentlichungen recherchiert werden muß oder aber ergänzende experimentelle Studien durchgeführt werden müssen. Bei Durchführung weiterer Studien sollte in jedem Fall Wurzelgemüse als Nahrungsmittel getestet werden.

6.3.3 Benzo(a)pyren und weitere PAKs

Die Projektarbeit von A. Nestler, 2000, faßt die Ergebnisse einer umfassenden Literaturrecherche und –auswertung zur Aufnahme von PAKs über den Pfad Boden-Pflanze folgendermaßen zusammen:

- „PAK werden von den meisten Pflanzenarten nicht systemisch aufgenommen. Für die Zucchini konnte eine systemische Aufnahme insbesondere der 4-ring-PAK festgestellt werden. Eine systemische Aufnahme der niedermolekularen PAK wird von [Delschen et al., 1999] jedoch nicht ausgeschlossen. Bei den höhermolekularen PAK Benzo(a)pyren und Dibenzo(a,h)anthracen mit humantoxischem Potential ist der maßgebliche Transferpfad die direkte Anlagerung von kontaminierten Bodenpartikeln [Delschen et al., 1996]
- Eine Aufnahme der PAK ist über den Pfad Luft-Pflanze möglich und häufig werden die PAK-Pflanzengehalte auf Immissionen zurückgeführt [Crößmann et al., 1992; Hembrock-Heger et al., 1992; Delschen et al., 1996; Kipopoulou et al., 1999; Preußner und Ruhoff, 1993].
- Höhere Transferfaktoren bei Bodengehalten im Bereich der Hintergrundwerte scheinen durch die atmosphärische Deposition zustande zu kommen [Hembrock-Heger et al., 1992; Delschen et al., 1996]. Nach [Crößmann et al., 1992] scheinen Transferfaktoren für BaP bis 0,33 mehr von PAK-Depositionen beeinflusst zu sein.
- [Crößmann, 1992] stellte mit zunehmenden Bodengehalten auch eine Zunahme der Pflanzengehalte fest. Hingegen konnte [Heinrich, 1998] keinen Zusammenhang zwischen ansteigenden Bodengehalten und den Pflanzengehalten erkennen. Eine Korrelation zwischen Bodengehalten und Pflanzengehalten konnte von [Preußner und Ruhoff, 1993] ebenfalls nicht festgestellt werden.
- Die Transferfaktoren, die nach den von [Crößmann, 1992] ermittelten Boden- und Pflanzengehalten berechnet wurden, liegen im Pfad Boden-Pflanze zwischen $< 0,001$ und $0,04$. Die von [Trapp et al., 1997] berechneten Transferfaktoren liegen in der gleichen Größenordnung für Benz(a)pyren, Phenanthren und Fluoranthen. Dieses Ergebnis entspricht in der Größenordnung dem Transferfaktor von $0,01$, der für den Übergang Boden-Pflanze in älteren Untersuchungen mit ^{14}C -markierten PAKs ermittelt wurde [Knoche et al., 1995]. [Heinrich, 1998] ermittelte in Gefäßversuchen Transferfaktoren zwischen $0,0001$ und $0,13$. Die höchsten Transferfaktoren wurden von [Bäulke, 1998] für Böden im Bereich von Hintergrundwerten ermittelt.

Schlußfolgernd kann aus diesen Ausführungen zusammengefaßt werden, daß aufgrund der Heterogenität im Versuchsdesign sowie insbesondere aufgrund der Überlagerung der Expositionspfade eine eindeutige Auswahl von Ergebnissen zur Ableitung der höchst zulässigen Bodenkonzentrationen kaum möglich ist.

Fazit:

Die alleinige Nutzung von Benzo(a)pyren, für das bereits ein Prüfwert abgeleitet worden ist, als Leitsubstanz für alle PAKs wird kontrovers diskutiert. Für die alleinige Nutzung spricht die relativ gute Stabilität des Congeneren-Verhältnisses. Dennoch erscheint die zusätzliche Betrachtung der Gesamt-PAKs als wünschenswert. Die aktuelle Datenlage ist jedoch nicht ausreichend, um für einzelne Congenere oder Gesamt-PAKs einen Prüfwert abzuleiten.

Bei Design von Studien zur experimentellen Bestimmung des Transfers von Gesamt-PAKs ist zu berücksichtigen, daß die Verschmutzung voraussichtlich die anderen Belastungspfade überlagert.

Aufgrund des Metabolismus im Nutztier ist aus heutiger Sicht die Ableitung eines Prüfwertes für das Schutzziel Futtermittelqualität nicht notwendig.

Die Stoffgruppe der PAKs sollte in einer ad-hoc Arbeitsgruppe der Länder (LABO, StäA 4) vertieft diskutiert werden. Wichtige Zielsetzung der ad-hoc AG ist die Auswahl von bereits vorliegenden geeigneten Testergebnissen unter Nutzung von zuvor konsensual entwickelten Kriterien, wobei auch Diskussionen mit den Autoren der verschiedenen Studien stattfinden sollten. Weiterhin sollte die ad-hoc AG zusätzliche Daten, Informationen und Erfahrungen mit der Stoffgruppe akquirieren und bewerten,

6.3.4 Chlorbenzol

Folgendes Bild stellt sich für Chlorbenzol auf der Grundlage der vorliegenden wissenschaftlichen Ergebnisse dar:

Es liegt lediglich eine wissenschaftliche Arbeit vor, die den Transfer von Chlorbenzol aus dem Boden in Pflanzen untersucht. Dabei wurde in Gefäßversuchen die Aufnahme von ¹⁴C-Chlorphenol durch Salat, Karotten und Radieschen untersucht. Das Versuchsdesign war so ausgelegt, daß zwischen den Pfaden Boden/Wurzel, Boden/Sproß bzw. Luft/Wurzel, Luft/Sproß unterschieden werden konnte. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß Chlorbenzol von Pflanzen sowohl über den Boden als auch über die Atmosphäre aufgenommen werden kann. Dabei stellt die Aufnahme über die Atmosphäre den Hauptpfad dar, was aufgrund der Verflüchtigungsneigung auch erwartet wird. In der Pflanze selbst findet eine Translokation sowohl im Xylem- als auch im Phloemsaft statt.

Fazit:

Nach jetzigem Kenntnisstand ist keine Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden-Pflanze notwendig, da die Bodenrelevanz nicht ausreichend bestätigt ist.

Die Substanz sollte jedoch in die Länderumfrage (LABO-Sitzung am 29.1.2002) aufgenommen werden, mit dem Ziel Boden- und/oder Pflanzenrelevanz zu bestätigen oder abschließend auszuschließen.

6.3.5 DDT

Das Organochlor-Insektizid wurde über viele Jahre hinweg angewandt, ist jedoch in Deutschland inzwischen verboten. Durch die langjährige Nutzung liegen jedoch ausreichend – wenn auch zum Teil sehr alte – Freilandstudien vor, die zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration genutzt werden können. Die in Anlage C aufgeführten Studien von [Lichtenstein, 1959] sowie von [Wenzel et al., 1994] wurden zur exemplarischen Berechnung der Bodenkonzentrationen herangezogen. Details können dem Anhang C entnommen werden.

Die folgende Tabelle faßt Input-Daten und berechnete höchst zulässige Bodenkonzentrationen zusammen. Die Mittelwerte für Transferfaktoren beziehen sich auf Boden- und Pflanzentrockengewicht; ggf. wurde umgerechnet. Die eingesetzte Gleichung entspricht der in Kapitel 6.1 vorgestellten.

Nahrungsmittel	Geschätzte Qualität der Studie	Mittelwert Transferfaktor	Anzahl Böden	SF _{Boden}	Wassergehalt (%)	Berechnete Bodenkonzentration (mg/kg)
Möhre	Relativ hoch	0,6	5	1	88,2	0,7
Rüben	Relativ hoch	0,05	1	5	90 (gesch.)	2,0
Kartoffeln	Relativ hoch	0,19	2	5	77,8	0,2
Rettich	Relativ hoch	0,35	1	5	93	0,4
Steckrübe	Relativ hoch	0,97	2	5	89,3	0,5
Rapssamen	Sehr hoch, da viele Daten vorliegen	0,297	> 5	1	20 (gesch.)	0,2

(gesch.) = geschätzt, da in [Souci et al., 2000] keine Angaben vorliegen

Weitere wesentliche Eckpunkte:

Eckpunkt:	Wert :
Rückstandshöchstmenge	0,05 mg/kg (für „andere Nahrungsmittel“)

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Eckpunkt:	Wert :
TRD-Wert	1 µg/kg d (langfristige Aufnahme)
Dosis bei Risiko 10 ⁻⁵	0,03 µg/kg d
CEL _{min} /10.000	1,25 µg/kg d (nahezu identisch mit TRD-Wert für nicht-karzinogene Wirkung)
Rückstandshöchstmenge in zugeführte Dosis umgerechnet	1 µg/kg d
Gefahrenfaktor nach GvU	10 (nicht karzinogene Wirkung)
Höchstmenge nach FMVO	0,05 mg/kg Futtermittel
Gehalte an DDT in Böden verschiedener Nutzungen	siehe getrennt aufgeführte Tabelle
Prüfwert Kinderspielflächen	40 mg/kg

Gemessene Gehalte an DDT in verschiedenen Böden:

Nutzung	Gehalt an DDT [90. Perzentile; µg ΣDDT/kg TS]		
	Brandenburg	Rheinland-Pfalz	Thüringen
Ackerland	213	187	148
Grünland	193	32	84
Wald-Oberboden	195	146	98
Wald-Auflage	1005		414
Rekultivierungsfläche	42		
Sonderkulturen		690	
Siedlung	320	480	86
Flußbaue	279		
Garten	678		1541
Straße	263	184	92
Klärschlammfläche			145
Industrie	252	164	

Quelle: Dr. F. Möller et al.: Bodennormwerte für das Land Brandenburg: Organische Schadstoffe und Schwermetalle, Endbericht, im Auftrag des LUA Brandenburg (1998)

Wird auf die niedrigste berechnete Bodenkonzentration (für Kartoffeln, Rapssamen) ein $SF_{\text{Nahrungsmittel}} = 3$ (6 getestete Nahrungsmittel) sowie der Gefahrenfaktor $GF = 10$ angewandt, so erhält man eine

höchst zulässige Bodenkonzentration = 0,7 mg DDT /kg Boden.

Vergleicht man diesen rein rechnerisch erhaltenen Wert wiederum mit den Prüfwert für den Direktpfad Boden-Mensch (empfindlichste Nutzung Kinderspielfläche; 40 mg DDT /kg Boden), so werden hohe Unterschiede deutlich. Gründe für diese Differenzen werden in Kapitel 6.5 vorgestellt.

Ein Vergleich der berechneten höchst zulässigen Bodenkonzentration mit DDT-Gehalten in Böden – insbesondere in Gartenböden und Böden unter landwirtschaftlicher Nutzung – zeigt, daß in BRB, RP und TH die gefundenen DDT-Gehalten in landwirtschaftlich genutzten Böden sowie in Siedlungsböden unterhalb der berechneten höchst zulässigen Bodenkonzentration liegen, während die Konzentrationen in gärtnerisch genutzten Böden mit den abgeleiteten Wert identisch sind oder darüber liegen.

Fazit:

Grundsätzlich wird die Betrachtung von DDT zur Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden-Pflanze und das Schutzziel menschliche Gesundheit / Nahrungsmittelqualität empfohlen.

Die rechnerisch abgeleitete höchst zulässige Bodenkonzentration liegt im Bereich oder etwas oberhalb von gemessenen DDT-Gehalten (90. Perzentile) in Böden unterschiedlicher Nutzung – insbesondere landwirtschaftliche und gärtnerische Nutzung – in Brandenburg, Rheinland-Pfalz und Thüringen.

Die höchst zulässige Bodenkonzentration liegt jedoch um einen Faktor von 60 unterhalb des Prüfwertes für den Direktpfad mit der empfindlichsten Nutzung als Kinderspielfläche (nicht kanzerogene Wirkung betrachtet).

Es wird empfohlen, die Höhe des rechnerisch ermittelten Wertes weiter in Expertengremien (LABO, StÄA 4) zu diskutieren.

6.3.6 DEHP

Der Weichmacher DEHP ist als ubiquitär auftretende Substanz seit einer Reihe von Jahren in der Diskussion hinsichtlich der Bewertung eines möglichen Übergangs Boden-Pflanze respektive Luft-Pflanze. Es wurden eine Reihe von Studien durchgeführt, die von Exsikkatorversuchen über Gefäßversuchen und Gewächshausstudien bis hin zu Freilandversuchen reichen. Ein direkter und unmittelbarer Vergleich der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist nicht möglich, da die Frage der Übertragbarkeit von Labor- auf Freilandsituationen mit ihren unterschiedliche Expositionsbedingungen nicht ausreichend geklärt ist. Im einzelnen führen die wissenschaftlichen Untersuchungen zu folgenden Schlußfolgerungen:

- Exsikkatorversuche wie sie von [Schmitzer et al., 1988 und Kloskowski et al., 1981] durchgeführt wurden, analysieren auf ^{14}C , so daß eine eindeutige Quantifizierung des Transfers der Ausgangsverbindung nicht möglich ist. Es werden Transferkoeffizienten von 0,1 bis 0,23 bestimmt; jedoch wird durch die Autoren dokumentiert, daß über 50% des ^{14}C über die Blätter, das heißt über den Luftpfad, aufgenommen werden. Bei Untersuchungen von Kördel et al., 1992 mit Mais in Aerosolkammern konnte DEHP nur in den Hüllblättern, jedoch nicht in den eingeschlossenen Maiskolben nachgewiesen werden, was wiederum auf einen Eintrag über die Atmosphäre ohne nennenswerte nachfolgende Translokation in den Pflanzen hindeutet.
- Gewächshausversuche von [Aranda et al., 1989] berechnen auf ^{14}C bezogene Transferkoeffizienten von 0,03 bis 0,4 je nach Pflanzenteil, Pflanze und Bezugsgröße; allerdings wird auch dokumentiert, daß kein intaktes DEHP in der Pflanze nachgewiesen werden konnte.
- Freilandstudien von [Kirchmann und Tengsved, 1991] versuchen einen Vergleich von Schadstoffeinträgen durch Stickstoffdünger, Gülle und Klärschlämme sowie den Einfluß durch Eintrag durch die Atmosphäre abzuklären. Hier kann nur eine Aufnahme von 0,1 – 0,2 % des ursprünglich applizierten DEHP festgestellt werden; exakte Angaben zur anfänglichen Bodenkonzentration liegen nicht vor, so daß ein Transferfaktor nicht quantifiziert werden kann.
- Darüber hinaus ist in einem Tagungsband der DECHEMA die Schlußfolgerung dokumentiert, daß die Hauptbelastung von oberirdischen Pflanzenteilen mit DEHP vornehmlich auf nahe Emittenten und anschließende Deposition zurückzuführen ist.

Die bisher durchgeführten Studien sind heterogen bezüglich ihres Versuchsdesigns sowie der dokumentierten Informationen, so daß hier allgemeingültige Transferfaktoren nicht berechnet werden. Häufig wird als Bezugsgröße ausschließlich radioaktiv markiertes ^{14}C - ohne chemische Analytik - angegeben, was für die Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen nicht als ausreichend angesehen werden kann.

Fazit:

Alle Versuche deuten darauf hin, daß die Hauptmenge an DEHP über den Luftpfad eingetragen wird und keine ausgeprägte anschließende Translokation in der Pflanze stattfindet.

Bei Betrachtung von Klärschlamm als zu prüfender Matrix dürfte DEHP eine Rolle spielen wohingegen die Bodenrelevanz wahrscheinlich nicht gegeben ist.

Die Substanz sollte jedoch in die Länderumfrage (LABO-Sitzung am 29.1.2002) aufgenommen werden, mit dem Ziel ein Auftreten in Altlasten zu bestätigen oder auszu-

schließen, um dann entsprechende anschließende Schlußfolgerungen ziehen zu können.

6.3.7 Dialkyl (C16-18) dimethyl-ammonium-chlorid

Dimethyldioctyldecylammoniumchlorid (DODMAC) ist eine „eigenständige“ Substanz, die jedoch nicht produziert und im kommerziellen Sinn genutzt wird. Sie ist vielmehr eine der aktiven Komponenten des technischen Produktes Di-Tallow-Dimethyl-ammoniumchlorid (DHTDMAC), das von kommerziellem Interesse ist. Die Eliminierung von DODMAC in Kläranlagen hängt stark von der Sorption an Partikel ab. Nicht umgesetztes DODMAC kann über Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Böden eingetragen werden.

Aus einem nicht vertraulichen Teil des EU-Risk Assessment Berichtes kann zitiert werden (Übersetzung durch den Projektnehmer):

„Um die Aufnahme von DSDMAC (Synonym für DODMAC ; Reinheit > 98%) durch Pflanzen abschätzen zu können, werden Boden-Pflanzen Transfer-Experimente mit Setzlingen von Tomaten, Bohnen, Gurken und Radieschen durchgeführt. DSDMAC wird auf den Boden in an Klärschlamm adsorbierter Form (2 g/kg) appliziert, was zu einer Bodenkonzentration von 2 mg DSDMAC/kg führt. Konzentrationen von 0,02 – 0,05 mg/kg wurden in den Sprossen der Setzlinge sowie in der Wurzel von Radieschen nach 28 – 36 Tage nach Applikation gefunden.“ Dies entspricht Transferkoeffizienten von 0,01 – 0,025.

Die experimentell erhobenen Pflanzenkonzentrationen wurden genutzt, um mit Hilfe von EUSES Belastungen des Verbrauchers zu berechnen. Dazu heißt es im EU Risk Assessment Bericht:

„Mit einer $PEC_{local,agr.soil}$ von 14.4 mg/kg (1989/90) bzw. von 2.0 mg/kg (1997) werden Pflanzenkonzentrationen von bis zu 0.36 mg/kg (1989/90) und 0.05 mg/kg (1997) erwartet. Nimmt man einen täglichen Verzehr von 1.2 kg Blattgemüse und 384 g Wurzelgemüse an, so ist die maximale Belastung:

$$1989/90: \Rightarrow Dosis_{Pflanze} = 8.1 \mu g \cdot kg \text{ bw}^{-1} \cdot d^{-1}$$

$$1997: \Rightarrow Dosis_{Pflanze} = 1.1 \mu g \cdot kg \text{ bw}^{-1} \cdot d^{-1}$$

Fazit:

Der Haupteintrag des quartären Ammoniumsalzes sollte – aufgrund seiner Verwendung – über den Klärschlamm erfolgen.

Bei einer Entscheidung für oder gegen eine aktuelle Diskussion zur Prüfwerteableitung sollte die Rolle der Chemikalie als Komplexbildner und Lösungsvermittler, und damit zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit anderer Stoffe, berücksichtigt werden.

Aufgrund der vermuteten relativ geringen Umweltrelevanz sollte dennoch die Diskussion zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration respektive zur experimentellen Erhebung des Boden-Pflanzen Transfers unter Nutzung weiterer Pflanzen und Böden zurückgestellt werden.

6.3.8 Dioxine / Furane

Zur Stoffgruppe der Dioxine/Furane liegt aufgrund ihres humantoxischen Potentials umfangreiches Datenmaterial, auch zur möglichen Aufnahme aus der Luft, vor. Die dokumentierten Untersuchungen umfassen Freiland, Exsikkator und Gewächshausversuche und lassen die Schlußfolgerungen zu:

- Freilanduntersuchungen von [Cocucci et al., 1979] mit Boden aus dem Sevesogebiet zeigen eine Belastung der unterirdischen Pflanzenteile und deuten in einigen Fällen auf eine – wenn auch sehr gering ausgeprägte – Translokation von der Wurzelschale in das Innere der Wurzel hin. Der Quotient der Transferfaktoren für Wurzelinneres / Wurzelschale für Wurzel“gemüse“ (Möhren, Zwiebeln, Narzissen und Kartoffeln) schwankt zwischen 0,5 und 1,8. Bei bodennahen Früchten wie Kürbis und Gurke beträgt dieser Quotient der Transferfaktoren lediglich 0,06 bis 0,28 [Hülster et al., 1994], was kaum auf eine Translokation hinweist.
- Bei Gewächshaus- [Sacchi et al., 1986] und Freilanduntersuchungen [Hülster et al., 1994] kann eine ausgeprägte Boden-Konzentrationsabhängigkeit der Transferfaktoren festgestellt werden. Bei sehr niedrigen Bodenkonzentrationen ist ein scheinbar hoher Transfer zu beobachten. Dieses dürfte auf Überlagerungen mit Einträgen über den Luftpfad zurückzuführen sein. Die Freilanduntersuchungen von [Hülster et al., 1994] zeigen auf unbelasteten Kontrollfeldern Transferfaktoren von 2,5 (Früchte) und 18,3 (exponierte Blätter) im Gegensatz zu einem entsprechenden Altlastenstandort, bei dem Transferfaktoren von 0,1 sowohl für Früchte als auch für Blätter bestimmt worden sind.

- Zu ähnlichen Ergebnissen kommen [Schroll et al., 1993] in ihren Exsikkatorversuchen, bei denen zwischen einer Aufnahme über die Wurzel und den Luftpfad unterschieden werden kann. Bei unbehandelten Böden werden Dioxin-Belastungen in Möhrenblättern und -keimblättern nachgewiesen, wobei die berechneten Transferfaktoren denen der behandelten Böden entsprechen. In der Wurzel und im unteren Stengel kann jedoch kein Schadstoff detektiert werden. Im Gegensatz dazu sind bei den behandelten Böden die Wurzeln und unteren Stengel kontaminiert, wobei Transferfaktoren von 0,5 (Wurzel) und 0,32 (unterer Stengel, jeweils bezogen auf Boden- und Pflanzentrockengewicht) bestimmt wurden. Diese Resultate bedeuten eine Überlagerung der Aufnahmepfade Boden-Wurzel und Luft-oberirdische Pflanzenteile.
- In den meisten Studien wurden Transferfaktoren < 1 festgestellt, was bedeutet, daß Dioxine nicht akkumulieren. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen mit Boden aus dem Seveso-Gebiet [Cocucci et al., 1979], bei denen maximale Transferfaktoren für Wurzel-Schale (Möhre) von 1,7 bestimmt wurden. Jedoch sollte der Übergang Boden-Pflanze aufgrund des humantoxischen Potentials nicht vernachlässigt werden.
- Zucchini und andere Gemüsearten der Gurkenfamilie können Dioxine systemisch aufgrund einer Mobilisierung durch Wurzelexsudate aufnehmen.
- Variationen in den Ergebnissen aufgrund eines unterschiedlichen Versuchsdesigns (Freiland und Exsikkator sowie Freiland mit Böden von verschiedenen Altlastenstandorten) werden deutlich bei einem Vergleich der Ergebnisse für den Transfer (alles: Pflanze FG und Boden TG) in Möhren:

Versuchsbedingungen	Transferfaktor (Sproß)	Transferfaktor (Wurzel-Schale)	Transferfaktor (Wurzel, allg.)	Transferfaktor (Blätter)	Transferfaktor (Kortex)
Freiland, Seveso-Boden	0,405	1,733			
Freiland, Boden aus Crailsheim, 56 ng I-TE/kg	0,001	0,007			0,001
Freiland, Boden aus Crailsheim, 5 ng I-TE/kg	0,007	0,013			0,006
Exsikkator, C _{org} : 2,65%; 6,4 ng/kg	0,032 (unterer Stengel)		0,041	0,009	
Exsikkator, C _{org} : 2,65%; unbehandelt	-		-	0,009	

Fazit:

Aufgrund der hohen Heterogenität im Versuchsdesign und in der Zielsetzung der jeweiligen Versuche sowie aufgrund der Überlagerung der Expositionspfade ist eine

eindeutige Auswahl von Ergebnissen zur Ableitung der höchst zulässigen Bodenkonzentrationen kaum möglich.

Als Diskussionsgrundlage zum weiteren Vorgehen sollten die Ergebnisse und Schlußfolgerungen des UBA-Dioxin-Berichtes, der Mitte 2002 veröffentlicht wird, berücksichtigt werden.

Die aktuelle Relevanz der Dioxine ist nach Vorliegen dieses Berichtes sowie des Berichtes der Bund-Länder AG Dioxine kritisch zu überprüfen.

In diese Überprüfung ist auch die Einstufung der WHO ein zu beziehen.

6.3.9 Hexachlorbenzol

Auch wenn die Versuchsbedingungen für HCB ähnlich heterogen sind wie für andere bereits gut untersuchte Substanzen auch, so soll dennoch die Berechnung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration unter Berücksichtigung der oben genannten Annahmen und Gleichungen exemplarisch dokumentiert werden, auch wenn das Ergebnis keinen justiziablen und belastbaren Wert darstellt. Es liegen in ausreichendem Maße nur Exsikkator- und keine Freilandversuche vor. Obwohl letztgenannten bei Berechnung höchst zulässiger Bodenkonzentrationen prinzipiell der Vorzug gegeben wird, wird an dieser Stelle mit Laborversuchen gearbeitet. Bei der Interpretation ist zu beachten, daß auf diese Weise der Transfer vermutlich überschätzt wird:

1. Im ersten Schritt wird aus den experimentell bestimmten Transferfaktoren für ein Nahrungsmittel der Mittelwert berechnet. Liegt keine optimale Datenlage von 5 Böden mit einem repräsentativen Spektrum an transferbestimmenden Stoffeigenschaften vor, so werden auf den pro Nahrungsmittel berechneten Mittelwert Sicherheitsfaktoren geschlagen. Für das Beispiel HCB können die konkreten Werte aus Anlage C entnommen werden. Zusammengefaßt erhält man:

Nahrungsmittel	Geschätzte Qualität der Studie	Transferfaktor (Mittelwert, bezogen auf TG)	Pflanzenteil, Testbedingungen, Anzahl der Böden	SF _{Boden}	Transferfaktor einschließlich Sicherheitsfaktor
Hafer	Niedrig, da Exsikkatorversuch	7,2	Wurzel, Exsikkatorversuch, 1 Boden	5	36
Kresse	Niedrig, da Exsikkatorversuch	ca. 21	Exsikkatorversuch, 1 Boden	5	105
Mais	Niedrig, da Exsikkatorversuch	10,5	Wurzel, Exsikkatorversuch, 1 Boden	5	52,5
Raps	Niedrig, da Exsikkatorversuch	30,3	Wurzel, Exsikkatorversuch, 1 Boden	5	152
Salat	Niedrig, da Exsikkatorversuch	246	Wurzel, Exsikkatorversuch, 1 Boden	5	1230

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Nahrungsmittel	Geschätzte Qualität der Studie	Transferfaktor (Mittelwert, bezogen auf TG)	Pflanzenteil, Testbedingungen, Anzahl der Böden	SF _{Boden}	Transferfaktor einschließlich Sicherheitsfaktor
Möhren	Niedrig, da Exsikkatorversuch	450	Wurzel, Exsikkatorversuch, 1 Boden	5	2250

Weitere wesentliche Eckpunkte:

Eckpunkt:	Wert :
Rückstandshöchstmenge	0,05 mg/kg (für „Gemüse allgemein“)
TRD-Wert	30 ng/kg d (langfristige Aufnahme) 0,3 µg/kg d (kurzfristige Aufnahme)
Dosis bei Risiko 10 ⁻⁵	0,006 µg/kg d
CEL _{min} /10.000	0,2 µg/kg d (höher als TRD-Wert für nichtkanzerogene Wirkung, d.h. die zusätzliche Berücksichtigung der kanzerogenen Wirkung führt nicht zu einem niedrigeren Prüfwert und kann von daher entfallen)
Rückstandshöchstmenge in zugeführte Dosis umgerechnet	1 µg/kg d
Gefahrenfaktor nach GvU	5,5 (nicht kanzerogene Wirkung)
Höchstmenge nach FMVO	0,01 mg/kg Futtermittel
Hintergrundgehalte (90. Perzentile)	2–10 µg/kg TS (Baden-Württemberg) 1,9 µg/kg TS (Hamburg)
Prüfwert Kinderspielflächen	4 mg/kg

- Die höchst zulässige Bodenkonzentration wird berechnet, indem für jedes betrachtete Nahrungsmittel die angegebene Rückstandshöchstmenge durch den extrapolierten Transferfaktor dividiert und anschließend um den Feuchtegehalt des Nahrungsmittels korrigiert wird. Zusätzlich wird mit dem Gefahrenfaktor von multipliziert. Da im vorliegenden Fall die Betrachtung der nicht zum Verzehr geeigneten Wurzeln nicht zielführend ist, wird ausschließlich das Nahrungsmittel Möhre bewertet.

Es sind: Rückstandshöchstmenge = 0,05 mg HCB/kg Gemüse
Feuchte von Möhren = 88,2%.

Damit erhält man rein rechnerisch:

höchst zulässige Bodenkonzentration (für Möhre) = $5,5 \times 0,05 \text{ mg/kg} / 2250 [1 - 88,2/100] = 1,1 \text{ µg/kg}$

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Die Anwendung des Sicherheitsfaktors $SF_{\text{Nahrungsmittel}}$ in Höhe von 3 entfällt. Hier wird dem Aspekt Rechnung getragen, daß Ergebnisse von Laborstudien genutzt werden, die den Transfer im allgemeinen überschätzen.

Vergleicht man diesen rein rechnerisch erhaltenen Wert wiederum mit den Prüfwert für den Direktpfad Boden-Mensch (empfindlichste Nutzung Kinderspielfläche), so werden wieder die hohen Unterschiede deutlich. Der Prüfwert für den Direktpfad Boden-Mensch (Kinderspielfläche) liegt bei: 4 mg HCB /kg Boden. Gründe für die Differenzen werden in Kapitel 6.5 vorgestellt.

Im Vergleich dazu liegen übliche HCB-Konzentrationen in Grasland und landwirtschaftlich genutzten Böden in 1997 im Bereich von 0,2 – 12,1 µg HCB/kg (Grasland) respektive 0,5 – 13,1 µg/kg (landwirtsch. Böden). Hintergrundwerte in Baden-Württemberg bzw. Hamburg (90. Perzentile) liegen zwischen 1,9 – 10 µg HCB/kg. Diese Vergleich machen deutlich, daß die auf Exsikkatorversuchen beruhende Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen zu Werten im Bereich der Hintergrundkonzentrationen führt.

Fazit:

Es besteht grundsätzlich Bedarf der Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden-Pflanze.

Die Notwendigkeit ergänzender Untersuchungen im Freiland respektive Lysimeter wird gesehen mit dem Ziel einer realitätsnäheren Abbildung des Transfers.

6.3.10 Hexachlorcyclohexan

Die Projektarbeit von A. Nestler dokumentiert und analysiert sehr detailliert und sorgfältig die verfügbare Information zum Übergang Boden-Pflanze für die verschiedenen HCH-Isomere. Bei Betrachtung des nicht unerheblichen Datenmaterials wird dessen breite Heterogenität sowohl in Hinblick auf die Versuchsbedingungen als auch in Hinblick auf die Transparenz, Validität und Zielsetzung der Einzelaussagen deutlich („...Ergebnisse aufgrund der geringen Datenbasis als nicht gut abgesichert anzusehen...“). Diese Situation führt zu der Schlußfolgerung, daß zum aktuellen Zeitpunkt justiziable Bodenwerte nicht abgeleitet werden können.

Die verschiedenen Publikationen umfassen sowohl Freilandversuche mit kontaminierten Böden (Altlasten, Böden aus Emittentennähe) als auch Gefäßversuche mit Böden von Altlastenstandorten und – parallel dazu – mit dotierten Böden. Dieses breite Versuchsspektrum führt zu folgenden Aussagen und Schlußfolgerungen (Zitat aus A. Nestler, 2000):

- „β-HCH scheint trotz der geringen Wasserlöslichkeit für die Pflanzen verfügbar zu sein [Heinrich, 1998, Schulz et al., 1999]
- Eine Translokation des HCH in oberirdische Pflanzenteile ist möglich, findet jedoch nur in geringem Umfang statt [Anita et al., 1991, Heinrich, 1998]
- Eine Aufnahme des HCH aus der Gasphase über die Blätter ist möglich [Selenka, Eckrich, 1983]
- Ansteigende Bodengehalte führten zu höheren Gehalten in den Pflanzen [Heinrich, 1998]
- Die von [Brüne, 1980] und [VDLUFA, 1990] veröffentlichten Transferfaktoren deuten bei einzelnen Pflanzenarten auf eine Anreicherung insbesondere des γ-HCH hin. Im Gegensatz dazu konnte in den Gefäßversuchen von [Heinrich, 1998] für keine der eingesetzten Versuchspflanzen (Möhren, Ackerbohnen und Mais) eine Akkumulation (Transferfaktor > 1) nachgewiesen werden, obwohl die Pflanzengehalte von bis zu 184 mg/kg TS auf eine Aufnahme des HCH deuten.
- Die in den verschiedenen Untersuchungen ermittelten Transferfaktoren variieren mit der Pflanzenart und –teil [Brüne, 1980, VDLUFA, 1990, Heinrich, 1998]
- Die Pflanzengehalte sinken mit zunehmender Vegetationsdauer infolge von wachstumsbedingten „Verdünnungsprozessen“ [Heinrich, 1998, Heinrich, Schulz, 1996, Waliszewski, 1990 und Schlosserova, 1994]
- Die Höhe der Pflanzengehalte scheint mit dem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens negativ zu korrelieren [Brüne, 1980, Heinrich, 1998 und Heinrich, Schulz, 1996]“.

Fazit:

Es besteht grundsätzlich Bedarf der Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden-Pflanze.

Die Plausibilität der verfügbaren Daten und Informationen ist erneut zu überprüfen.

Die Stoffgruppe der HCHs (alle Isomere) sollte in einer ad-hoc Arbeitsgruppe der Länder (LABO, StäA 4) vertieft diskutiert werden. Wichtige Zielsetzung der ad-hoc AG ist die Auswahl von bereits vorliegenden geeigneten Testergebnissen unter Nutzung von zuvor konsensual entwickelten Kriterien, wobei auch Diskussionen mit den Autoren der verschiedenen Studien stattfinden sollten. Weiterhin sollte die ad-hoc AG zusätzliche Daten, Informationen und Erfahrungen mit der Stoffgruppe akquirieren und bewerten. Beispielsweise sollten Ergebnisse von weiteren Freilanduntersuchungen sowie von Untersuchungen an Flächen in Hessen einbezogen werden.

Des weiteren ist zu diskutieren, inwieweit eine getrennte Diskussion der verschiedenen Isomere sinnvoll ist.

6.3.11 LAS

Zu LAS sind keine Versuche zur Aufnahme in die Pflanze, auch nicht über den Pfad Klärschlamm/Boden/Pflanze, bekannt. Dennoch ist ein Eintrag über den Klärschlamm nicht auszuschließen, so daß dieser Pfad grundsätzlich weiterhin verfolgt werden sollte (siehe auch Kapitel „Einleitung und Problemstellung“). In einer Übersichtsarbeit zur „Risikoanalyse zur Abfalldüngerverwertung in der Landwirtschaft“, Herausgeber: Eidgenössische FAL, Reckenholz, Zürich, Juli 2001 kommen die Autoren zu der Schlußfolgerungen:

„Verschiedene Arbeiten haben gezeigt, daß die mit Klärschlamm in den Boden eingetragenen organischen Schadstoffe die Anreicherung in den Pflanzen wenig beeinflussen. Witte et al. (1989) konnten zum Beispiel keinen Einfluß der Klärschlammverwendung auf Pflanzengehalte von PAK, PCB und chlorierter Kohlenwasserstoff-Insektizide und Fungizide feststellen. ... Die Konzentration organischer Schadstoffe in den Pflanzen ist demnach mäßig, wenn die maximal erlaubten Ausbringungsmengen eingehalten werden. Folgende Situationen und Schadstoffe können jedoch problematisch sein:

- Bei einigen Schadstoffen wie Mono- und Dichlorphenolen und einige Pestiziden (Atrazin, Simazin und Propanil) muß anhand ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften damit gerechnet werden, daß sie von den Wurzeln aufgenommen und in die Pflanze transferiert werden können. Auch Phthalate, Tenside (besonders LAS) und einige PAKs (Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren) sollten als potentiell kritische Substanzen angesehen werden.“

Bei der hier anstehenden Diskussion zur Durchführung von Studien zur Aufnahme von LAS in Pflanzen sollten zwei Aspekte berücksichtigt werden:

- LAS besitzen eine mittlere akute Säugertoxizität; es ist ein LD₅₀-Wert von 1260 mg/kg (Ratte, oral?) bekannt. Die Ableitung von pflanzenbezogenen Bewertungsmaßstäben (für die Schutzziele menschliche Gesundheit und Qualität von Tierfutter) bedarf eines hohen, auch experimentellen Aufwandes. Da eine Aufnahme über verschmutztes Tierfutter ein wahrscheinlicher Pfad ist, ist zusätzlich ein Höchstwert im Rahmen der Futtermittelverordnung zu diskutieren und abzuleiten
- Die UMK-AG hat LAS als prioritären Stoff zur Ableitung eines Grenzwertes für „geringbelasteten“ Klärschlamm eingestuft. Die Ergebnisse einer in Auftrag gegebenen Studie sowie der zur Zeit in Deutschland geführten Klärschlamm-Diskussion sollten in die Entscheidung einbezogen werden, inwieweit die Durchführung von Studien zur Aufnahme von LAS in Pflanzen prioritär ist.

Fazit:

Bei Betrachtung von Klärschlamm als zu prüfender Matrix könnte LAS eine Rolle spielen wohingegen die Bodenrelevanz wahrscheinlich nicht gegeben ist.

Die Substanz sollte jedoch in die Länderumfrage (LABO-Sitzung am 29.1.2002) aufgenommen werden, mit dem Ziel Bodenrelevanz zu bestätigen oder auszuschließen, um dann entsprechende anschließende Schlußfolgerungen ziehen zu können.

Bei den zu ziehenden Schlußfolgerungen sollte die Rolle der Chemikalie als Komplexbildner und Lösungsvermittler, und damit zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit anderer Stoffe, berücksichtigt werden.

6.3.12 Nonylphenol

Es liegt lediglich eine Literaturstelle vor, die den Transfer vom Boden in die Pflanze experimentell erhebt. Es werden 4-wöchige Setzlinge von Tomatenpflanzen und Gartenmelde in kontaminierten Boden übertragen. Der Versuch ist so ausgelegt, daß zwischen den Pfaden Boden/Pflanze und Boden/Luft/Pflanze unterschieden werden kann. Ergebnisse sind als prozentuale Anteile von ^{14}C angegeben; es fehlen jedoch Angaben, die eine Umrechnung zur Berechnung der Transferkoeffizienten ermöglichen würden. Die Autoren schreiben in ihrer Diskussion: "Beide getestete Pflanzen nahmen Nonylphenol bei beiden Bodenkonzentrationen auf. ... Auch wenn lediglich geringe Mengen aufgenommen wurden, sind diese sowohl relativ als auch absolut gesehen von der Ausgangskonzentration im Boden abhängig. Weiterhin ist festzustellen, daß Nonylphenol innerhalb der Pflanze transportiert wird; eine Re-Fixation von $^{14}\text{CO}_2$ kann aufgrund des Versuchsaufbaus ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse gelten für das geschilderte experimentelle Labordesign; in Hinblick auf den Boden-Pflanzen Transfer unter Freiland sind keine Ergebnisse bekannt."

Auf Basis der geschilderten Informationslage kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß

- ausschließlich für zwei Pflanzenarten experimentelle Untersuchungen zur Aufnahme von Nonylphenol aus dem Boden in die Pflanze vorliegen. Damit kann nach Vorgabe von Kapitel 6.1, Tabelle 6-3 keine höchst zulässige Bodenkonzentration, auch nicht unter Verwendung von Sicherheitsfaktoren, abgeleitet werden, da die gesamte Datenlage zu wenig abgesichert ist.
- Die UMK-AG hat Nonylphenol als prioritären Stoff zur Ableitung eines Grenzwertes für „geringbelasteten“ Klärschlamm eingestuft. Die Ergebnisse einer in Auftrag gege-

benen Studie sowie der zur Zeit in Deutschland geführten Klärschlamm-Diskussion sollten in die Entscheidung einbezogen werden, inwieweit die Durchführung von Studien zur Aufnahme von Nonylphenol in Pflanzen prioritär ist.

- Bei Einbeziehung der Betrachtung des Verschmutzungsszenariums in die Begründung für eine Durchführung von Studien zur Aufnahme von Nonylphenol in Pflanzen ist zu berücksichtigen, daß zusätzlich Aussagen zur Höchstbelastung im Futtermittel im Rahmen der Futtermittelverordnung getroffen werden müssen.

Fazit:

Bei Betrachtung von Klärschlamm als zu prüfender Matrix könnte Nonylphenol eine Rolle spielen wohingegen die Bodenrelevanz wahrscheinlich nicht gegeben ist.

Die Substanz sollte jedoch in die Länderumfrage (LABO-Sitzung am 29.1.2002) aufgenommen werden, mit dem Ziel Bodenrelevanz zu bestätigen oder auszuschließen, um dann entsprechende anschließende Schlußfolgerungen ziehen zu können.

Es ist zu diskutieren, inwieweit die Gruppe der Alkylphenole gemeinsam betrachtet werden sollte.

6.3.13 PCBs

Ähnlich den HCH-Isomeren sowie den PAKs wurde auch die Stoffgruppe der PCBs in der Projektarbeit von A. Nestler detailliert untersucht und alle verfügbaren Informationen zusammengestellt und ausgewertet. Publiziertes Versuchsdesign und Datenbasen sind ähnlich heterogen wie bei den beiden zuvor genannten Stoffgruppen, was zum Teil zu widersprüchlichen Aussagen hinsichtlich des Transfers Boden-Pflanze führt. Als problematisch stellt sich besonders die zur Zeit fehlende Möglichkeit einer validen Übertragung von Ergebnissen aus Labor- und Freilandstudien dar. Im einzelnen wurden eine Reihe von Schlußfolgerungen gezogen, die wie folgt zitiert werden:

- „Hinsichtlich des Aufnahmemechanismus des PCB-Transfers Boden-Pflanze sind die vorgestellten Arbeiten widersprüchlich. [Delschen et al., 1996] und [Schnöder, 1995] schließen eine systemische Aufnahme der PCBs nicht aus. Hingegen wird in ihrem Versuchen eine Kontamination der Pflanzen mit Bodenpartikeln und der damit verbundenen Aufnahme eher als unwahrscheinlich betrachtet. Erhöhte Gehalte in den oberirdischen Pflanzenteilen wurden auf aus dem Boden ausgasende PCBs zurückgeführt. [Qiuping et al., 1991] deuten aus ihren Ergebnissen, daß eine aktive Aufnahme und eine Translokation der PCBs ausbleibt. Eine Aufnahme der PCBs über die Blätter ist über einen gasförmigen oder partikulären Transport möglich. Nach [Crößmann, 1993]

ist der maßgebliche Transferpfad die Anlagerung von PCB-haltigen Bodenpartikeln, da die Aufnahme aus der Bodenlösung durch die geringe Wasserlöslichkeit der PCBs limitiert wird. [Offenbächer und Poletschny, 1992] führen die PCB-Gehalte im Möhrenlaub auf einen Transport in oberirdische Pflanzenteile zurück, der höher eingeschätzt wird als in der Innere der Möhren. Die höheren Gehalte in den Möhrenschaalen werden auf lipophile Verteilungsvorgänge zwischen den im Boden gelösten PCBs und der lipophilen Möhrenschaale zurückgeführt.

- Eine Korrelation zwischen den Pflanzengehalten und den Bodengehalten konnte für keines der untersuchten Pflanzenteile von [Delschen et al., 1996] ermittelt werden.
- In den vorgestellten Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß der Transfer Boden-Pflanze mit der Pflanzenart sowie –teilen verschieden war. Das Anreicherungsvermögen der Pflanzen wird in den verschiedenen Untersuchungen nicht einheitlich ermittelt. So berichten [Delschen et al., 1996] von einem hohen Anreicherungsvermögen für Spinat und [Offenbächer und Poletschny, 1992] von einem geringen Aufnahmevermögen des Spinates. Identisch sind die Ergebnisse der eben genannten Autoren hinsichtlich Weizen, hier wurde kein Akkumulationsvermögen ermittelt. Die Transferfaktoren der [VDLUFA, 1990] für Weizenstroh deuten auf eine Akkumulation des PCB 101, 138 und 153 hin. [Offenbächer und Poletschny, 1992] bestätigen eine Affinität der lipidhaltigen Möhren zu den PCB selbst bei geringen angepassten Bodengehalten. [Delschen et al., 1996] berichten, und stehen in Einklang mit den Ergebnissen von [Offenbächer und Poletschny, 1992], von einem hohen bis mittleren Anreicherungsvermögen der Möhre. Die Transferfaktoren der [VDLUFA, 1990] liegen zwischen 0 und 0,1.“

Fazit:

Es besteht grundsätzlich Bedarf der Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden-Pflanze.

Die Plausibilität der verfügbaren Daten und Informationen ist erneut zu überprüfen.

Die Stoffgruppe der PCBs sollte in einer ad-hoc Arbeitsgruppe der Länder (LABO, StÄA 4) vertieft diskutiert werden. Wichtige Zielsetzung der ad-hoc AG ist die Auswahl von bereits vorliegenden geeigneten Testergebnissen unter Nutzung von zuvor konsensual entwickelten Kriterien, wobei auch Diskussionen mit den Autoren der verschiedenen Studien stattfinden sollten. Weiterhin sollte die ad-hoc AG zusätzliche Daten, Informationen und Erfahrungen mit der Stoffgruppe akquirieren und bewerten.

Des weiteren ist zu diskutieren, inwieweit eine getrennte Diskussion der verschiedenen Congenere sinnvoll ist.

6.3.14 Pentachlorphenol

Es wurden einige Studien durchgeführt, die zu der Schlußfolgerung kommen, daß PCP verhältnismäßig schnell sowohl im Boden als auch in der Pflanze metabolisiert werden kann, so daß die Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration im Rahmen dieses Vorhabens zumindest erneut diskutiert werden sollte. Zwei dieser Studien werden vorgestellt. Desweiteren werden Schlußfolgerungen aus allen vorliegenden Untersuchungen (siehe Anlage C) gezogen:

- [Scheunert et al., 1986] haben eine vergleichende Untersuchung zum Transfer von ^{14}C -PCP aus Boden in Pflanzen durchgeführt. Die Aufnahme wurde zum einen bei verschiedenen Pflanzen (Gerste und Karotte) mit verschiedenen Applikationsmengen (1 bzw. 4 ppm) in geschlossenen belüfteten Laborsystemen untersucht und zum anderen die Aufnahme durch Karotten im Labor mit einem Lysimeterversuch. Der angegebene Biokonzentrationsfaktor bezieht sich auf das Frischgewicht der Pflanzen und läßt sich durch die fehlenden Trockengewichtsangaben nicht umrechnen. Sie ziehen folgende Schlüsse: Die ^{14}C -Aufnahme im Laborversuch durch die Blätter war gleich hoch oder höher als über die Wurzel. Bei den Karottenversuchen ist durch die beginnende Mineralisierung nicht auszuschließen, daß $^{14}\text{CO}_2$ aufgenommen wurde und nicht ^{14}C -PCP. Die Gerstenversuche zeigen, daß die Aufnahme negativ mit der Bodenkonzentration korreliert ist. Die Lysimeterversuche zeigen ein ganz anderes Bild. Der größte Teil des ^{14}C -PCP hatte sich über die Vegetationsperiode verflüchtigt und die Aufnahme in Karottenpflanzen war kaum nachweisbar.
- In einer Gewächshausstudie untersuchten [Bellin & O'Connor, 1990] den Effekt von Klärschlamm auf die ^{14}C -PCP-Aufnahme durch verschiedene Pflanzen. Als Testpflanzen wurden Rohr-Schwingel (*Festuca arundinacea* Schreb.), Salat (*Lactuca sativa* L.), Karotte (*Daucus carota* L.) und Chili-Pfeffer (*Capsicum annum* L.) verwendet. Diese wurden auf zwei verschiedene (nicht näher charakterisierte) Böden mit unterschiedlichen Gehalten an PCP-freiem Klärschlamm und unterschiedlichen ^{14}C -PCP-Konzentrationen getestet. Mit steigendem Gehalt an C_{org} nimmt die PCP-Aufnahme ab. Die Transferfaktoren auf Basis des ^{14}C -Gehalts waren für alle Versuchsansätze gering. In Bezug auf den Gehalt von intaktem PCP in den Pflanzen lagen alle Transferfaktoren bei einem Wert unter 0,01. Da es unwahrscheinlich erscheint, daß PCP ohne Metabolisierung oder Konjugation an hydrophile Substanzen in den Pflanzen vorliegen kann, bleiben diese Werte in der vorliegenden Zusammenfassung unberücksichtigt. Die geringe PCP-Aufnahme (^{14}C) in Pflanzen wird auf die schnelle mikrobielle Metabolisierung zurückgeführt, die dem Transfer zuvorkommt.

Aus diesen sowie weiteren Untersuchungen können die Schlußfolgerungen gezogen werden, daß:

- Transferfaktoren, die unter Kurzzeit-Laborbedingungen ermittelt wurden, lassen sich nicht mit Werten, die unter Langzeitbedingungen im Freiland ermittelt wurden, vergleichen. Eine Extrapolierung aus Kurzzeitversuchen ist nicht
- bei einer PCP-Konzentration im Boden unterhalb von ≈ 10 mg/kg ist die Verbindung wenig verfügbar für Pflanzen, da sie dann rasch von Mikroorganismen metabolisiert wird (Bellin & O'Connor, 1990). In höheren Konzentrationen, die für Mikroorganismen toxisch sind, wurde bei verschiedenen Pflanzenarten eine PCP-Aufnahme beobachtet.
- Auch der Boden pH spielt eine Rolle bei der Pflanzenaufnahme von PCP. Da es sich bei der Verbindung um eine schwache Säure (pK_A 4,8 möglich [Scheunert et al., 1986].) handelt, liegt sie in neutralen oder alkalischen Bedingungen als Phenolat-Anion vor. Da dessen $\log K_{OW}$ mit 3,3 (pH 7,2) niedriger ist als der der protonierten freien Säure ($\log K_{OW}$ 5,2), ist das Anion möglicherweise besser für Pflanzen verfügbar, weil es weniger fest an die organische Bodenmatrix bindet [Bellin & O'Connor, 1990].
- Der Bewuchs mit Pflanzen fördert die Abnahme von PCP im Boden. Dies liegt zum einen an der direkten Aufnahme der Kontamination durch die Pflanzen, zum anderen an der Förderung der Mineralisierung durch Mikroorganismen-Aktivität. Dieser Effekt wird in der Bodensanierung genutzt. Unter dem landwirtschaftlichen Aspekt bedeutet dies, daß es unter bestimmten Umständen – zum Beispiel bei schwach sauren Böden – zu einer Anreicherung in der Nahrungskette kommen kann [Ferro et al., 1994], falls in der Pflanze keine Metabolisierung und Konjugatbildung auftritt. Neben der Toxizität von PCP selbst ist auch die mutagene Wirkung einiger PCP-Metabolite bekannt, was beachtet werden sollte.
- Der Transferfaktor von intaktem PCP war in allen untersuchten Pflanzen $<0,01$. Die Aufnahme ist also sehr gering und eine Anreicherung in der Nahrungskette ist zumindest bei den getesteten (alkalischen) Böden kaum zu erwarten [Bellin & O'Connor, 1990].

Fazit:

Die Substanz wird als grundsätzlich wichtig bei der Diskussion im Rahmen der BBodSchV angesehen.

Die Substanz ist unter aeroben Bedingungen relativ gut abbaubar. Sie sollte von daher in die Länderumfrage (LABO-Sitzung am 29.1.2002) aufgenommen werden, mit dem Ziel Bodenrelevanz (Altlasten, Schadensfälle) abschließend zu bestätigen oder auszuschließen, damit ein entsprechendes Vorgehen beschlossen werden kann.

6.3.15 Tributylzinnverbindungen

Es liegt keine Literaturstelle zur Aufnahme von Tributylzinnverbindungen aus dem Boden in die Pflanze vor. Da der Eintrag über den Klärschlamm der wahrscheinliche ist, sollte in dem zu entwickelnden Versuchsdesign auch auf diesen Pfad Bezug genommen werden.

Fazit:

Es ist zu diskutieren, inwieweit alle Organozinnverbindungen gemeinsam betrachtet werden sollten. TBT-Konzentrationen in Klärschlamm sind rückläufig, so daß der betrachtete möglic

Die Substanzgruppe sollte jedoch in die Länderumfrage (LABO-Sitzung am 29.1.2002) aufgenommen werden, mit dem Ziel Bodenrelevanz zu bestätigen oder auszuschließen, um dann entsprechende anschließende Schlußfolgerungen ziehen zu können.

6.4 Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für das Schutzziel Qualität von Futtermitteln

Die Futtermittelverordnung weißt ausschließlich für die organischen Stoffe Aldrin, DDT, HCB, HCHs und Dioxine Höchstmengen aus. Es geht über den Rahmen des Vorhabens hinaus, für weitere Chemikalien höchst zulässige Konzentrationen in Futtermitteln vorzuschlagen. Aus diesem Grund können nur die genannten Stoffe in das Ableitungsprocedere zur Bestimmung höchst zulässiger Bodenkonzentrationen mit dem Schutzziel Qualität von Futtermitteln einbezogen werden.

Für die eben genannten Stoffe liegen keine Informationen zum Transfer Boden – Silomais oder Boden – Grünland vor. Lediglich für Aldrin wurde die Aufnahme in Zuckerrüben gemessen. Die entsprechenden Ergebnisse werden exemplarisch zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration für das Schutzgut Futtermittelqualität herangezogen, wobei die Verfütterung von Zuckerrübenschnitzeln betrachtet wird. Dabei wird zunächst davon ausgegangen, daß die Knollen vor Verfütterung lediglich von anhaftendem Boden befreit und dann gehäckselt werden, jedoch nicht geschält werden. Von daher trifft das Verschmutzungsszenarium nicht zu. Es wird der Gesamtgehalt an Aldrin/Dieldrin in Rinde und Rübenkörper in die Berechnung einbezogen:

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundesbodenschutzgesetz

Nahrungsmittel:	Mittelwert Transferfaktor:	Höchstmenge Futtermittel (mg/kg):	Feuchte Futtermittel (%):
Zuckerrüben	1,5	0,01	12

Damit erhält man:

$$\text{Höchst zulässige kalkulatorische Bodenkonzentration [mg/kg TG]} = \frac{0,01 \text{ (i) [mg/kg FG]}}{1,5 [1 - (12 / 100)]} = 7,6 \text{ } \mu\text{g/kg TG}$$

Ginge man jedoch davon aus, daß die Rüben vor Verfütterung nicht von anhaftenden Bodenpartikeln gereinigt werden, so läge die höchst zulässige Bodenkonzentration bei ausschließlicher Betrachtung des Verschmutzungsszenarios (3% anhaftende Bodenpartikel) bei 333 µg/kg Boden (FG von 12%).

6.5 Plausibilitätsbetrachtungen

Bei Vergleich der rein rechnerisch abgeleiteten höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für den Pfad Boden-Pflanze (Schutzziel menschliche Gesundheit, Qualität von Nahrungs- und Futtermitteln) mit bereits abgeleiteten Prüfwerten für den Direktpfad Boden-Mensch mit seiner empfindlichsten Nutzung, dem Kinderspielplatz, werden extreme Unterschiede deutlich. Die Werte für den Direktpfad Boden-Mensch liegen für die Stoffe Aldrin, DDT und HCB um Faktoren von etwa 500 bis 20.000 über den rechnerisch abgeleiteten höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für den Pfad Boden-Pflanze.

Folgende Gegenüberstellung versucht Ursachen für diese Differenzen zu identifizieren:

Parameter	Verfahren bei Ableitung des Prüfwertes für den Direktpfad Boden-Mensch (Kinderspielfläche)	Verfahren bei Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration für den Pfad Boden-Pflanze
Tägliche orale Aufnahme von ... in Höhe von ...	500 mg Boden / d ; 33 mg Boden /kg d	Nahrungsmittel in einer Gesamthöhe von 425 g / d; Nahrungskorb nach Rückstandshöchstmengenverordnung
Bevölkerungsgruppe	Kinder im Alter von 1 – 8 Jahren; 10 kg Körpergewicht, worst-case Annahme, da 1 – 3-Jährige mehr Boden aufnehmen als 6 – 8-Jährige	4 – 6 jähriges Mädchen; 20 kg Körpergewicht
Humantoxikologischer Bewertungsmaßstab	Tolerierbare resorbierte Dosis (TRD-Wert) kombiniert mit einem Gefahrenfaktor, der sich aus der für die Ableitung des TRD-Wertes genutzten Datenbasis ergibt (häufig GF = 10) = gefahrenbezogene Körperdosis	Rückstandshöchstmenge (MRL-Wert) kombiniert mit einem Gefahrenfaktor, der aus der Prüfwerteableitung für den Direktpfad übernommen wurde (häufig GF = 10, pragmatisches Vorgehen, kein unmittelbarer wissenschaftlicher Bezug). Werden MRL-Werte über den Nahrungskorb auf zugeführte Dosen umgerechnet, so erhält man den TRD-Werten vergleichbare oder höhere Werte, d.h. die Nutzung des MRL-Wertes ist kein worst-case Ansatz. Beispiel DDT: Akzeptable zugeführte Dosis aus MRL-Wert berechnet $\equiv 1 \mu\text{g/kg bw d}$ TRD-Wert = $1 \mu\text{g/kg bw d}$ Beispiel Aldrin: Akzeptable zugeführte Dosis aus MRL-Wert berechnet $\equiv 0,20 \mu\text{g/kg bw d}$ TRD-Wert = $0,08 \mu\text{g/kg bw d}$ Beispiel HCB: Akzeptable zugeführte Dosis aus MRL-Wert berechnet $\equiv 1,00 \mu\text{g/kg bw d}$ TRD-Wert = $0,03 \mu\text{g/kg bw d}$
Sicherheitsfaktoren	Keine Anwendung	Anwendung bei nicht-optimaler Datenlage
Akkumulation	Keine Akkumulation im Boden betrachtet	Akkumulation in der Pflanze, wenn Transferfaktor > 1. An dieser Stelle erfolgt rechnerisch eine Division der Bodenkonzentration durch den Transferfaktor, d.h. durch eine Zahl > 1 Beispiele: HCB: 450,0 Jedoch DDT: 0,2

Diese Aufstellung zeigt eine Reihe von – zum Teil gegenläufigen – Ursachen, die in den angegebenen Beispielen dazu geführt haben, daß die Prüfwerte für den Direktpfad Boden-Mensch deutlich höher liegen im Vergleich zu den rechnerisch ermittelten höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für den Pfad Boden-Pflanze. Dabei kann nicht eine einzelnen Ursache und – für die verschiedenen Beispielen – auch nicht dieselbe Ursachenkombination als Begründung angegeben werden.

Es können jedoch grundsätzlich die Schlußfolgerungen gezogen werden:

- Der Pfad Boden-Pflanze ist aufgrund möglicher Akkumulationen in der Nahrungskette ein empfindlicher, sensibler Pfad.
- Die rechnerische Ermittlung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen unter Anwendung des vorgeschlagenen Verfahrens führt zu – zum Teil erheblich – niedrigeren Bodenkonzentrationen im Vergleich zu den Prüfwerten für den Direktpfad Boden-Mensch (Kinderspielfläche).
- Aufgrund der vermuteten Empfindlichkeit dieses Pfades ist besondere Sorgfalt bei der Auswahl von vorhandenen Versuchsergebnissen zum Transfer Boden-Pflanze nötig.
- Desweiteren sollte ein einheitliches Versuchsdesign zugrunde gelegt werden, das die Vergleichbarkeit von Transferfaktoren für die betrachteten prioritären Stoffe ermöglicht. Dies ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht gegeben, was möglicherweise in vielen Fällen zu einer Überschätzung des Transfers führt.
- Die Diskrepanzen sind bei organischen Chemikalien deutlich stärker ausgeprägt als bei Metallen/Metallverbindungen, da für die letztgenannte Stoffgruppe erheblich umfangreichere und auch homogenere Datensätze zum Transfer Boden-Pflanze zur Verfügung stehen. Ein weiterer Unterschied ist neben dem Umfang der Datensätze beispielsweise auch im Standardisierungsgrad der Extraktionsmethode zu sehen. Während bei den Metallen/Metallverbindungen auf Ammoniumnitrat (DIN 19730) respektive Königswasser (DIN 38414) bezogen wird (bioverfügbarer Anteil respektive Gesamtgehalt), existiert für die Extraktion des bioverfügbaren Anteils organischer Stoffe aus dem Boden kein normiertes Extraktionsverfahren. (Zur verfügbaren Datenbasis siehe auch Kapitel 6.6 und 6.7), was zu scheinbar sehr unterschiedlichen Transferfaktoren führen kann.

6.6 Diskussion zur aktuellen Datenbasis für die Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für die Schutzziele menschliche Gesundheit und Qualität von Futtermitteln

Kapitel 6.3 zeigte die Heterogenität der vorliegenden Untersuchungen und Studien zum Transfer Boden-Pflanze für die als prioritär identifizierten organischen Chemikalien, was einen Vergleich der Ergebnisse zur Nutzung für die Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen erschwerte bzw. unmöglich machte. Die Inhomogenitäten bezogen sich besonders auf:

1. Art der Studie: Freilandversuch – Plotversuch – Lysimeterstudie – Gewächshausuntersuchung – Gefäßversuch – Exsikkatorversuch

Hier treten die typischer Weise diskutierten Fragen nach der Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Laborstudien auf Freilandbedingungen auf. Die Reproduzierbarkeit und Realitätsferne der Ergebnisse der Laborstudien steht der Realitätsnähe und schlechten Reproduzierbarkeit der Freilanduntersuchungen gegenüber.

Realitätsferne der Ergebnisse der Laborstudien:

Beispielsweise ist der verfügbare Wurzelraum im Gefäßversuch deutlich geringer als im Freiland. Häufig sind die ermittelten Transferfaktoren stärker von den experimentellen Bedingungen als von den Stoff-, Pflanzen- und Bodeneigenschaften abhängig. So sind zum Beispiel durch tägliche Bewässerungen die Wurzelbildung, Wachstums- und Aufnahmeraten größer. Aufgrund fehlender Turbulenzen ist die Verflüchtigung von der Bodenoberfläche im Laborversuch geringer; desweiteren unterbleibt durch fehlende Starkregenereignisse ein Transfer durch Resuspension von Bodenpartikeln [Trapp et al., 1997]. Auf der anderen Seite ist zwar im Freiland die Volatilität der Stoffe höher einzuschätzen, aber es kommt aufgrund von Turbulenz auch ein konvektiver Transport der Schadstoffe hinzu, der zu einer „Verdünnung“ der Schadstoffe in der Luft führt. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die Notwendigkeit einer Interpretation von im Labor gewonnenen Ergebnissen unter Berücksichtigung des Zeitfaktors und der im Boden ablaufenden Prozesse [Heinrich, 1998]. Extrapolationsfaktoren für die verschiedenen beschriebenen Prozesse sind jedoch nicht bekannt, so daß verlässliche, quantitative „Umrechnungen“ nicht durchgeführt werden können.

Mangelnde Reproduzierbarkeit von Freilanduntersuchungen:

Durch Umwelteinflüsse treten Schwankungen in der Schadstoffkonzentration und –verfügbarkeit auf, was zu einer größeren Varianz der Transferkoeffizienten führt. Umwelteinflüsse sind beispielsweise klimatische Bedingungen und die atmosphärische Deposition, die die Aufnahme Boden-Pflanze nicht eindeutig quantifizierbar und reproduzierbar überlagert [Trapp et al., 1997]. Auch in diesem Bereich ist eine modellhafte Quantifizierung der Einflüsse, die eine gewisse Standardisierung ermöglichen würde, kaum möglich.

2. Kontamination der Böden

Die Art der Bodenkontamination bestimmt in großem Maße die Bioverfügbarkeit der Kontaminanten und damit den Transfer Boden-Pflanze. Werden Böden von Altlastenstandorten eingesetzt, so handelt es sich um gealterte Proben und damit wenig verfügbare Chemikalien, während bei dotierten Böden – selbst bei mehrwöchiger Alterung – eine wesentlich bessere Verfügbarkeit vorliegt. Probleme bei der Interpretation von Daten bilden darüber hinaus die Studien, in denen kontaminierte Klärschlämme appliziert worden sind.

Unterschiede in den Ergebnissen zum Transfer sind auch auf diese genannten unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückzuführen.

3. Untersuchte und publizierte Bodendaten

Die in den Stoffberichten in Anhang C aufgeführten Literaturzitate sind sehr heterogen bezüglich der untersuchten und anschließend publizierten Bodendaten, die ihrerseits für eine eindeutige Interpretation eines Testergebnisses notwendige Voraussetzung sind. In einigen Fällen sind ausschließlich die Herkunftsorte – insbesondere bei Altlastenstandorten – oder zusammenfassende Bezeichnungen wie beispielsweise „Gartenerde“ angegeben. Optimale Angaben wären jedoch der Ton-, Sand- und Schluffanteil, der pH-Wert des Bodens sowie der Gehalt an organischem Kohlenstoff. Die Angabe von pH-Werten ist insbesondere für dissoziierende Stoffe notwendig. C_{org} hat für die meisten organischen Chemikalien einen dominierenden Einfluß auf ihre Bioverfügbarkeit und damit auf ihr Transferpotential.

4. Extraktionsmethoden und Analytik

In einer Reihe von Studien konnte kein Zusammenhang zwischen den Boden- und Pflanzengehalten festgestellt werden. In einigen Fällen ist dies auf eine Überlagerung mit Einträge aus der Atmosphäre zurückzuführen. Es stellt sich jedoch auch die Frage nach geeigneten Extraktionsmitteln, die den Anteil an organischer Kontamination extrahieren, der – zumindest weitgehend – dem für Pflanzen bioverfügbaren Anteil entspricht. Werden für dieselbe Chemikalie in verschiedenen Studien unterschiedliche Extraktionsmittel eingesetzt, so kann dies zu einer Angabe von scheinbar unterschiedlichen Bodengehalten führen, was wiederum eine Berechnung von scheinbar unterschiedlichen Transferfaktoren zur Folge hat. Hier wäre es zwingend notwendig, „standardisierte“ Extraktionsmethoden wie sie im Bereich der Metalle und Metallverbindungen üblich sind, einzuführen – eine Diskussion, die im Bodenschutz bereits seit längerem diskutiert wird. So weist [Wilke, 2000] in einem PAK-Rückblick beispielsweise auf den Forschungsbedarf hinsichtlich der Entwicklung von Standardmethoden zur Charakterisierung von bioverfügbaren PAK-Pools hin.

Neben den Extraktionsmethoden variieren auch Analysenmethoden, was wiederum die Angabe unterschiedlicher Bestimmungsgrenzen zur Folge hat. Gerade im Bereich niedriger

Konzentrationen ist eine Vereinheitlichung der Analytik erforderlich, um zu vergleichbaren Aussagen zu gelangen.

In vielen Studien wird radioaktiv markiertes Material eingesetzt. Dies hat den Vorteil der Bestimmung nicht-extrahierbarer Rückstände, die durchaus beachtlich sein können. In einigen Fällen wurden die Ergebnisse jedoch ausschließlich auf ^{14}C bezogen, ohne daß parallel dazu eine chemische Analytik angegeben wurde. Ohne Kenntnis der chemischen Identität des ^{14}C ist die Ableitung von Transferkoeffizienten nicht möglich.

5. Fehlende Einbeziehung der Deposition

In keine der vorliegenden Studien geht in reproduzierbarer Form die feuchte oder trockene Deposition ein. Es liegt kein Konzept vor, das die Einträge über die Luft mit den Einträgen über den Boden-Wurzel-Pfad verknüpft.

6.7 Vorschlag für ein Versuchsdesign zur Erhebung von Daten für die Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für die Schutzziele menschliche Gesundheit und Qualität von Futtermitteln

Aufbauend auf dem vorgeschlagenen Ableitungsprocedere, den Erfahrungen mit der Interpretation von publizierten Studien zur Berechnung von Transferfaktoren sowie den Kenntnissen über die Ergebnisse beeinflussende Parameter (Kapitel 6.5) kann ein Versuchsdesign vorgeschlagen werden, das eine valide Datenbasis für die Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen liefern sollte. Dabei sind folgende Aspekte zu berücksichtigen:

1. Grundsätzliche Aspekte

Bei der Untersuchung des Transfers Boden – Pflanze beobachtet man in der Regel eine hohe Variabilität der Transferfaktoren; d.h. die Aufnahme kann sich stark zwischen verschiedenen Pflanzenarten unterscheiden. Pflanzen wie Zucchini und Petersilie können z.B. für bestimmte Schadstoffe hohe Aufnahmeraten zeigen. Da jedoch bei wenig untersuchten Stoffen nur ein begrenzter Satz an Pflanzen getestet werden kann, ist nicht auszuschließen, daß besondere Akkumulierer im Testset nicht enthalten sind. Die Pflanzenverfügbarkeit und somit die Aufnahme von Schadstoffe in die Pflanze hängt von der Bindung an den Boden ab. Hier spielen zwar Bodeneigenschaften eine Rolle, viel wichtiger ist jedoch die Zeit der Alterung und der Verteilung des Schadstoffes im Boden. So sind Stoffe, die vor dem Versuch in fein verteilter Form dem Boden zugesetzt wurden, weitaus verfügbarer als Stoff-

fe an Altlastenstandorten, wo die Stoffe über lange Zeiträume immobilisiert wurden oder als verklebte wasserabweisende Klumpen vorliegen.

Will man daher allgemeingültige Prüfwerte für den Pfad Boden-Pflanze ableiten, so eignen sich Altlastenstandorte bedingt durch die normalerweise verminderte – aber um einen unbekannten Faktor verminderte – Verfügbarkeit und die in der Regel in homogene Verteilung der Schadstoffe nicht. Bei einem Pflanzenversuch auf einer Altlastenfläche kann es sich jedoch zeigen, dass der durch Modellversuche festgelegte Prüfwert für die spezifische Altlastenfläche nicht relevant ist.

Die Notwendigkeit einer Überprüfung, ob eine Überschreitung des Prüfwertes an einem konkreten Standort tatsächlich eine Gefährdung bedeutet, könnte deutlich reduziert werden, wenn es – wie bei der Schwermetallaufnahme von Pflanzen – valide Korrelationen mit Bodeneluatsverfahren auch für organische Schadstoffe gäbe. Daher sollte dieser Aspekt, nämlich die Entwicklung und Validierung geeigneter Elutionsverfahren, bei experimentellen Untersuchungen zum Pflanzentransfer mit in die Versuchsplanung einbezogen werden.

2. Versuchsdesign

Zur Auswahl stehen Gefäßversuche im Gewächshaus sowie auch Plot- und Lysimeterversuche im Freiland. Gefäßversuche sind zwar routinemäßig mit geringerem Aufwand unter standardisierten Bedingungen durchführbar, jedoch ist bekannt, daß in der Regel deutlich höhere Transferfaktoren als in Freilandversuchen ermittelt werden. Nachteil ist somit die Verwendung eines gestörten Bodens mit einem Wasserregime, das sich deutlich von dem der Plotversuche unterscheidet, und mit einem unrealistischen Boden-Wurzel Verhältnis.

Freilandversuche (Plot- und Lysimeterversuche) stellen zwar die aufwendigere Versuchsdurchführung dar, die erhaltenen Daten sind jedoch bedingt durch eine praxisnahe Kultivierung mit realen Umweltbedingungen ohne Umrechnungsfaktoren direkt verwendbar. Freilandlysimeter mit 1 m² Oberfläche stellen die kleinste Einheit dar, sofern sie – wie in der Lysimetertechnik üblich – in ein in gleicher Weise kultiviertes Umfeld integriert sind. Lysimeter haben jedoch in vielfältigen Untersuchungen ihren Stellenwert belegt, zumal mit dieser Versuchsanordnung mit markierten Stoffen gearbeitet werden kann.

3. Auswahl von Böden

Es ist hinreichend belegt, daß die Bodeneigenschaften einen wesentlichen Einfluß auf die Pflanzenverfügbarkeit von Schadstoffen haben. Da Pflanzen durch Ausscheidung z.B. von Siderophoren und durch ihre Wasser- und Nährstoffaufnahme die Bodenlösung in direkter Nachbarschaft zur Wurzel verändern können, kann eine Abschätzung des pflanzenverfügbaren Anteils über den Verteilungskoeffizienten K_{oc} bzw. über eine Bestimmung der Stoffkonzentration im Porenwasser nur eine erste Näherung darstellen, die nach heutigem Kenntnisstand den Qualitätskriterien zur Ableitung justiziabler Boderwerte nicht genügen dürfte. Daher sind die Untersuchungen zumindest mit drei Böden (besser 5 Böden) durchzuführen. Zur **Auswahl der Testböden** sollte auf die **Vorschläge des Forschungsvorhabens** „Informationen zur Charakterisierung von Referenzböden – Speziierung und Beschreibung des Verhaltens von Schadstoffen in Referenzböden, FKZ 200 71 241“ zurückgegriffen werden.

4. Applikation der Testsubstanzen

Die Art der Applikation der Testsubstanzen beeinflusst wesentlich den im Versuch ermittelten Transferfaktor. In der Literatur werden fallbezogen Böden von belasteten Flächen, Belastung über Anwendung von Klärschlämmen und Komposten, Substanzapplikation analog Pflanzenschutzanwendung u.s.w. eingesetzt. Im Rahmen der Ableitung von Transferfaktoren sollte jedoch die **Applikation genormt** werden. Hierbei sollte für landwirtschaftlich genutzte Flächen die Substanz möglichst homogen in den Oberboden eingearbeitet werden. Dabei ist eine **stufenweise Applikation** empfehlenswert z.B.

1. Lösen der Substanz im organischen Lösungsmittel und Aufziehen auf Sand.
2. Untermischung des mit Testsubstanz beladenen Sandes unter einen Teil des zu testenden Bodens bzw. des Klärschlamms, Kompostes u.s.w. (falls der wesentliche Eintrag über diese Materialien erfolgt)
3. Untermischung unter Testboden; dabei sollte bei den Schritten 1 bis 3 jeweils eine Verdünnung von etwa 1:10 erfolgen, d.h. 1 Teil beladener Sand und 9 Teile Boden; 1 Teil beladener Boden und 9 Teile Testboden.
4. Alterung des Bodens, mindestens 1 Woche zur ersten Einstellung von Sorptionsgleichgewichten. Bei der Testung schnell abbaubarer Substanzen kann die Alterung auch im Kühlraum erfolgen.

5. Auswahl der Testpflanzen

Verschiedene Pflanzen zeigen unterschiedliche Transferfaktoren, die sich wiederum signifikant voneinander unterscheiden können. Daher sollte der Testumfang wesentliche Nutzpflanzen aus Sicht der Vermarktung und unterschiedliche Pflanzenarten in Bezug auf Schadstoffaufnahme enthalten. Der in Kapitel 5 genannte **Nahrungskorb** wird als Basis für die zu testenden Nahrungsmittel vorgeschlagen. Sollten Übertragbarkeiten von einer Pflanze auf eine andere nach Durchführung einer Reihe von Untersuchungen bekannt sein, so könnte die Zahl der zu testenden Nahrungsmittel reduziert werden. Folgende Auswahl wird vorgeschlagen:

- Blattgemüse (z.B. Salat)
- Wurzel- und Knollengemüse (z.B. Karotte)
- Getreide (z.B. Weizen oder Hafer)
- Futterpflanze (Gras oder Silomais)
- Weitere Pflanzenart (z.B. Pflanze, bei der hoher Transfer vermutet wird).

Aufgrund der gemessenen Konzentrationsunterschiede in den einzelnen Pflanzenarten/-teilen werden des Weiteren Hinweise zu den Aufnahmepfaden z.B. systemische Aufnahme über die Wurzel, Diffusion in die Wurzel, Blattaufnahme über aufgewirbelten Staub bzw. ausgasende Stoffe, Staubdeposition) erhalten werden.

Testdurchführung

1. Vorbereitung des Versuchs und Kultivierung

Da Topfversuche in der Regel zu deutlich überhöhten Transferfaktoren führen, sollte ein justiziable Ableitung von Bodenwerten auf einer praxisgerechten Versuchsdurchführung basieren; d.h. es kommen als Versuchsdesign **Großlysimeter** mit bepflanzter Umgebung oder **Plotversuche** in Betracht. Großlysimeter haben dabei den Vorteil, daß auch markierte Stoffe eingesetzt werden können. Vor der Pflanzung/Aussaat wird zunächst der Oberboden abgenommen und durch den substanzbeladenen Oberboden ersetzt. Der Unterboden sollte als gewachsener Bodenkörper erhalten bleiben, um Wasserführung und Aufnahme möglichst wenig zu stören und so **realitätsnah wie möglich** zu bleiben. Düngung, Kultivierungsmaßnahme und gegebenenfalls Beregnung sollten zusätzlich festgelegt werden, um die erhaltenen Ergebnisse so vergleichbar wie möglich zu gestalten. Besteht die Gefahr, daß am Versuchsstandort eine signifikante Belastung der Pflanzen über den Luftpfad nicht ausgeschlossen werden kann, können z.B. open-top-Kammern mit entsprechender Luftfiltrierung eingesetzt werden.

2. Aufarbeitung der Pflanzen

Nach der Ernte werden die Pflanzen entsprechend den Vorgaben in die zu untersuchenden Pflanzenteile unterteilt (z.B. Möhre und Blätter, Stroh und Körner u.s.w.) und von anhaftendem Boden bzw. Staub durch Abwaschen mit Wasser befreit. Zur Abschätzung des Staubniederschlags kann das Waschwasser zusätzlich analysiert werden. Die gereinigten Pflanzenteile werden gegebenenfalls weiter aufgearbeitet (z.B. bei Möhre, Schale und geschälte Möhre). Zusätzlich wird neben dem Frischgewicht auch das Trockengewicht bestimmt. Die Extraktion des Substanzgehaltes und deren analytische Bestimmung erfolgt nach validierter Methoden bzw. die angewandten Methoden sind zu dokumentieren. Beim Einsatz markierter Verbindungen muss neben der Bestimmung der Gesamtradioaktivität auch eine substanzspezifische Analytik erfolgen. Bei der Analyse sind die Grundsätze der Akkreditierung einzuhalten.

3. Analyse des Bodens

Die eingesetzten Böden sind zumindestens wie folgt zu charakterisieren: Körnung, pH-Wert, Co_{60} Nährstoffgehalt, Substanzkonzentration im Boden und im Porenwasser bzw. Bodeneluat mit einem Wasser/Feststoffgehalt von 2:1 zur Aussaat/Bepflanzung und zum Zeitpunkt der Ernte. Bei abbaubaren Stoffen empfiehlt sich die Entnahme und Analyse weiterer Bodenproben (z.B. drei weitere Zeitpunkte), um die Exposition der Pflanzen beschreiben zu können.

Weitergehende Vorschläge

Trotz möglichst hoher Normierung der Versuchsdurchführung ist mit einer deutlichen Standardabweichung bei Versuchswiederholung zu rechnen (Freilandversuche sind nicht völlig zu standardisieren). Daher sollte das **Konzept** des Einsatzes von **Referenzsubstanzen** diskutiert werden. Dies bedeutet, dass wenige Substanzen, die sich hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Sorptionskoeffizient) und ihrer Pflanzenaufnahme (passive Diffusion, Co-Transport, systemischer Transport in der Pflanze u.s.w.) unterscheiden gut untersucht und Transferfaktoren für ausgewählte Testpflanzen festgelegt werden. Geht man davon aus, daß die Konzentration der im Versuch applizierten Testsubstanzkonzentration weit unter einer Wirkschwelle liegt, so sollte der Transferfaktor durch z.B. zwei zusätzliche Substanzen praktisch nicht verfälscht werden. Somit könnte ein Substanzgemisch aus **Testsubstanz** und **2 Referenzsubstanzen** appliziert werden. Dies hätte den großen Vorteil, daß die erhaltenen Meßergebnisse diskutiert werden könnten und eine **Normierung auf „Standardbedingungen“** erfolgen könnte.

7. Schlußfolgerungen

Nach Diskussion im Rahmen des UBA-Fachgespräches am 16. Januar 2002 wurden gemeinsam folgende Schlußfolgerungen gezogen:

- Die Herangehensweise zur Ableitung von höchst zulässigen Bodenkonzentrationen für organische Schadstoffe für den Wirkungspfad Boden-Pflanze unter Betrachtung der Schutzziele menschliche Gesundheit, Qualität von Nahrungsmitteln und Qualität von Futtermitteln ist in sich geschlossen, logisch und pragmatisch.
- Die hier angewandte Methodik unterscheidet sich begründet von dem Verfahren zur Ableitung von Prüfwerten für Schwermetalle. Zu den Unterschiede kann festgestellt werden:
 - Da ZEBS-Werte für organische Stoffe nicht vorliegen, werden stattdessen Rückstandshöchstmengen (MRL-Werte) als pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe herangezogen.
 - Trotz Einbeziehung des Nahrungskorbes unter Nutzung von zunächst nur 10 repräsentativen Nahrungsmittelgruppen (wie in der Rückstandshöchstmengenverordnung dargestellt) können bekannte „Sonderfälle“ hinsichtlich einer selektiven Stoffaufnahme (zum Beispiel Petersilie und Spinat) zusätzlich berücksichtigt werden, um den optimalen Boden- und Verbraucherschutz sicherzustellen. Dies ist im Rahmen des Ableitungsprozedere vorgesehen und wird darüber hinaus im vorgeschlagenen Versuchsdesign zur Erzeugung valider experimenteller Daten berücksichtigt.
 - Bei unsicherer Datenlage werden Sicherheitsfaktoren angewandt. Die hier vorgeschlagenen Sicherheitsfaktoren haben Signalwirkung in Hinblick auf weiterführende Diskussionen in entsprechenden Gremien und Ausschüssen, auch zur Optimierung oder abgestimmten Interpretation der aktuellen Datenlage.
 - Bei Ableitung von Prüfwerten für organische Stoffe für den Pfad Boden-Pflanze ist im Unterschied zu den Schwermetallen der luftgetragene Eintrag zu betrachten. Es war nicht Gegenstand des Vorhabens eine konzeptionelle Lösung dafür zu erarbeiten. Jedoch sollte dies in entsprechenden Gremien zeitnah erfolgen.
- Es konnten eine Reihe von Stoffen oder Stoffgruppen identifiziert werden, für die konsensual ein Bedarf zur Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden-Pflanze festgestellt wurde. Bei diesen Stoffen handelt es sich um: Aldrin, PAKs, DDT, Hexachlorbenzol, HCHs und PCBs.
- Die Stoffgruppen der PAKs, HCHs und PCBs sollen in einer ad-hoc Arbeitsgruppe der Länder (LABO, StÄA 4) vertieft diskutiert werden. Wichtige Zielsetzung der ad-hoc AG ist die Auswahl von bereits vorliegenden plausiblen Testergebnissen unter Nutzung von zuvor konsensual entwickelten Kriterien, wobei auch Diskussionen mit den Autoren der verschiedenen Studien stattfinden sollten.

sollten. Weiterhin sollte die ad-hoc AG zusätzliche Daten, Informationen und Erfahrungen mit der Stoffgruppe akquirieren und bewerten. Im Falle einer – trotz dieser Aktivität – dennoch unzureichenden Datenbasis sollte die ad-hoc AG auch entscheiden, welche Form von experimentellen Studien zusätzlich durchgeführt werden sollen.

- Im Fall von Aldrin, DDT und Hexachlorbenzol ist unterschiedlich vorzugehen: für Aldrin und HCB sollten zusätzliche Studien durchgeführt werden, deren exaktes Design in LABO, StäA4 festgelegt werden sollte. In demselben Gremium sollte die Höhe des für DDT ermittelten Wertes diskutiert werden.
- Für Dioxine wurde die Empfehlung ausgesprochen, als Diskussionsgrundlage zum weiteren Vorgehen die Ergebnisse und Schlußfolgerungen des UBA-Dioxin-Berichtes, der Mitte 2002 veröffentlicht wird, zu berücksichtigen. Die aktuelle Relevanz der Dioxine ist nach Vorliegen dieses Berichtes sowie des Berichtes der Bund-Länder AG Dioxine kritisch zu überprüfen. In diese Überprüfung ist auch die Einstufung der WHO ein zu beziehen.
- Die Diskussion zum generellen optimalen Versuchsdesign, das als experimentelle Grundlage für die Ableitung von Prüfwerten für den Pfad Boden-Pflanze für organische Stoffe dienen kann, soll unabhängig von den erwähnten Stoffen und Stoffgruppen diskutiert werden. Im Rahmen des Vorhabens wurde eine gute Grundlage dafür vorgeschlagen.
- Für eine Reihe von diskutierten Stoffen sollte nach heutigem Kenntnisstand keine Notwendigkeit einer Ableitung eines Prüfwertes vorliegen, da keine ausreichende Bodenrelevanz vorliegt. Das trifft insbesondere auf die Stoffe zu, die aufgrund der aktuellen Klärschlammdiskussion in das vorliegende FuE-Vorhaben aufgenommen wurden, jedoch auch auf Stoffe, die nicht mehr hergestellt oder genutzt werden oder relativ gut abbaubar sind. Dennoch werden diese organischen Chemikalien in eine Länderumfrage (LABO-Sitzung am 29.1.2002) aufgenommen, mit dem Ziel Bodenrelevanz (Altlasten, Schadensfälle) abschließend zu bestätigen oder auszuschließen, damit ein entsprechendes Vorgehen beschlossen werden kann.

8. Literatur

- Albone, E.S., G. Eglinton, N.C. Evans, J.M. Hunter und M.M. Rhead (1972): Fate of DDT in severn estuary sediments. *Environmental Science & Technology*, Vol. 6, No. 10, 914-918.
- Alkorta, I. and C. Garbisa (2001): Phytoremediation of organic contaminants in soils. *Bioresource Technology* 79, 273-276.
- Anita, V. et al.: Bioavailability of soil-bound residues of DDT and HCH to certain plants. *Soil Biol. Biochem.* 23 (4), 347-351 (1991).
- Anonymus, Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmewerte nach der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), Bundesanzeiger vom 28. August 1999, Beilage 161a.
- Aranda, J.M., G.A.O'Conner, G.A. Eiceman (1989): Effects of sewage sludge on Di-(2-ethylhexyl)phthalate uptake by plants. *J. Environ. Qual.* 18:45-50.
- Bachmann, G., C.-G. Bannik, E. Giese, F. Glante, A. Kiene, R. Konietzka, F. Rück, S. Schmidt, K. Tertytze, D. von Borries: Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundesbodenschutzgesetzes, BoS 24. Lfg IX/97 (1997).
- Bäulke, N.: Erfassung und Bewertung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden ausgewählter Naturschutzreservate im Länderdreieck Deutschland-Polen-Tschechien zur Ableitung von Hintergrundwerten für die Bodenschutzvorsorge. Logos Verlag Berlin (1998).
- Beall, M.L. und R.G. Nash (1971): Organochlorine insecticide residues in soybean plant tops: Root vs. vapor sorption. *Agron. J.* 63: 460-464.
- Bellin, C.A. & O'Connor, G.A. (1990): Plant uptake of pentachlorophenol from sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.* 19, 596-602.
- Bertges, W.-D., Düsseldorf (1995): Prüfwertkonzept in Nordrhein-Westfalen, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M.
- Brüne, H.: HCH-Rückstände in Böden, Pflanzen und tierischen Produkten in einem Kontaminationsgebiet Südhessens. *Landwirt. Forsch.* 36, 73 – 83 (1980).
- Brüne, H.: HCH-Rückstände in Böden, Pflanzen und tierischen Produkten in einem Kontaminationsgebiet Südhessens. *Landw. Forsch.* 36, 73-83 (1980).
- BUA-Stoffbericht 4 (1986): Di(2-ethylhexyl)phthalat. S. Hirzel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.
- BUA-Stoffbericht 216: DDT und Derivate. Beratergremium für Altstoffe (BUA) der Gesellschaft deutscher Chemiker (1999), Hirzel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.
- Cassida, J.E. und T.C. Allen (1952): Absorption and translocation of insecticides by plants. *Agr. Chem.* 7(6), 41-43, 135, 137.

- Casterline, J.L. Jr., Barnett, N.M. & Ku, Y. (1985): Uptake, translocation and transformation of pentachlorophenol in soybean and spinach plants. *Environ. Res.* **37**, 101-118.
- Cocucci, S., F. Digerolamo, A. Verderio, A. Cavallaio, G. Colli, G. Invernizzi, L. Lucani (1979): Absorption und translocation of tetrachloro-dibenzo-p-dioxin by plants from polluted soil. *Experientia* **35**, 482-484.
- Cröbmann, G.: PAKs in Böden und Pflanzen – ein Beitrag zur Gefährdungsabschätzung von Altlasten. Band II: Untersuchungsergebnisse. Arbeitshefte Ruhrgebiet. Kommunalverband Ruhrgebiet (KVR), Essen (1992).
- Dechema (Hrsg.), 1995: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Internationale Expertenbeiträge und Resümee. Dechema, Frankfurt a.M..
- Delschen, T. et al.: Systematische Untersuchungen zum Verhalten von PAK und PCB im System Boden/Pflanze auf der Lysimeteranlage Waldfeucht (1989-94). In: LUA NRW (Hrsg.): Lysimeterversuche zum Verhalten persistenter organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 13, Teil 1, NRW (1996).
- Delschen, T. et al.: Verhalten von PAK im System Boden/Pflanze. PAK-Belastung von Kulturpflanzen über den Luft-/Bodenpfad. *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **11**, (2), 79-87 (1999).
- Dorney, J.R., J.B. Weber, M.R. Overcash and H.J. Strek (1985): Plant uptake and soil retention of phthalic acid applied to Norfolk sandy loam. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 398-403.
- Drescher-Kaden, U., Schwandorf (1995): Forschungsergebnisse, Probleme und Lücken – eine zusammenfassende Betrachtung, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M.
- Duarte-Davidson, R. und K.C. Jones (1996): Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludge applied to agricultural soils: II. The potential for transfers to plants and grazing animals. *The Science of the Total Environment* **185**, 59-70.
- Eden, W.G. und B.W. Arthur (1965): Translocation of DDT and Heptachlor in soybeans. *J. Econ. Entomol.*, **58**, 161.
- Edwards, C.A., S.D. Beck und E.P. Lichtenstein (1957): *J. Econ. Entomol.* **50** (5), 622-6.
- Eikmann, Th., Giessen (1995): Umweltmedizinische Beurteilung verschiedener Expositions-Szenarien für Dioxine und Phthalate, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M.
- Eljarrat, E., J. Caixach, J. Rivera (2001): Levels of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofuranes in soil samples from Spain. *Chemosphere*, Vol. **44**, 1383-1387.
- Engwall M. und K. Hjelm (2000): Uptake of dioxin-like compounds from sewage sludge into various plant species – assessment of levels using a sensitive bioassay. *Chemosphere*, Vol. **40**, pp. 1189-1195.
- Environmental Health Criteria 83: DDT and its derivatives – environmental aspects, World Health Organization Geneva (1989).

Environmental Health Criteria 88, Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins and Dibenzofurans. World Health Organization, Genf 1989.

Environmental Health Criteria 131: Diethylhexyl Phthalat, World Health Organization Geneva (1992).

Facchetti, S., A. Salasso, C. Fichtner, G. Erare, A. Leoni, M. Vasconi (1986): Studies on the absorption of TCDD by some plant species. *Chemosphere* 15, 1387-1388.

Ferrari-Bravo, S., G. Zocchi, F. Girolamo und S. Cocucci (1981): Absorption, translocation and elimination of TCDD by plants. *Giornale Botanico Italiano* 115, 43-44.

Ferro, A.M., Sims, R.C. & Bugbee, B. (1994): Hycrest crested wheatgrass accelerates the degradation of pentachlorophenol in soil. *J. Environ. Qual.* 23, 272-279.

Fortnagel, P., Hamburg (1995): Stand der Kenntnis über den mikrobiologischen Abbau von Dioxinen. Bedeutung für den Boden, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M.

Fuhremann, T.W. und E.P. Lichtenstein (1980): A comparative study of the persistence, movement and metabolism of six carbon-14- insecticides in soils and plants. *J. Agric. Food Chem.*, 28, 446-452.

Fürst, P., Münster (1995): Aufnahme von Dioxinen und Phthalaten durch den Menschen, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M.

Häfner, M. (1975): Über die Aufnahme von Hexachlorbenzol und Pentachlornitrobenzol durch Gemüsepflanzen. *Gesunde Pflanzen*, 27. Jahrgang / Heft 9, Dr. H. Drees, Bad Godesberg (Hrsg.).

Hagenmaier, H., P. Krauß, T. Wallenhorst, Tübingen (1995): Einträge von Dioxinen in den Boden, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M.

Harris, C.R. und W.W. Sans (1967): Absorption of organochlorine insecticide residues from agricultural soils by root crops. *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 15, No. 5, 861-863.

Harris, C.R. und W.W. Sans (1969): Absorption of organochlorine insecticide residues from agricultural soils by crops used for animal feed. *Pestic. Monit. J.* 3: 182-185.

Hartlieb, N., B. Marschner und W. Klein (2001): Transformation of dissolved organic matter (DOM) and ¹⁴C-labelled organic contaminants during composting of municipal biowaste. *The Science of The Total Environment*, Vol. 278, Issues 1-3, pp. 1-10.

Heinrich, K. und E. Schulz: Einfluß des Belastungsgrades unterschiedlicher Böden an ausgewählten pestizidwirkenden Chlorkohlenwasserstoffen auf deren Aufnahme durch Möhren im Gefäßversuch. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 159, 615-619 (1996).

Heinrich, K.: Untersuchungen zum Boden/Pflanze-Transfer ausgewählter organischer Umweltschadstoffe in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften. Dissertation TU Dresden, UFZ-Bericht 11, UFZ Halle Leipzig (1998).

Hembrock-Heger, A. et al.: Untersuchungen zur Istbelastung von Böden und Nutzpflanzen mit PAK und PCB. In: Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung, NRW (Hrsg.):

- Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 7, 147-172 (1992)
- Horstmann, M., U. Bopp und M.S. McLachlan (1997): Comparison of the bulk deposition of PCDD/F in a spruce forest and an adjacent clearing. *Chemosphere*, Vol. 34, Nos. 5-7, pp. 1245-1254.
- Hülster A. und H. Marschner. (1993): Transfer of PCDD/PCDF from contaminated soils to food and fodder crop plants. *Chemosphere*, Vol. 27, Nos. 1-3, pp. 439-446
- Hülster, A. (1994): Transfer von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen aus unterschiedlich stark belasteten Böden in Nahrungs- und Futterpflanzen. Verlag Ulrich E. Grauer, Stuttgart. Dissertation, Universität Hohenheim.
- Hülster, A. und H. Marschner (1995): Die Bedeutung des Transferpfades Boden/Pflanze für Dioxine, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M..
- Hülster, A., J.F. Müller und H. Marschner (1994): Soil-plant transfer of polychlorinated dibenzo-p-dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to vegetables of the cucumber family (Cucurbitaceae). *Environ. Sci. Technol.* 28, 1110-1115.
- Isensee, A.R. und G.E. Jones (1971): Absorption und translocation of root foliage applied 2,4-dichlorophenol, 2,7-dichlorodibenzo-p-dioxin, and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *J. Agric. Food Chem.* 19(6), 1210-1214.
- ITRC, Phytoremediation decision tree. Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group (US EPA) (1999).
- Jorgenson, J.L. (2001): Aldrin and dieldrin: A review of research on their production, environmental deposition and fate, bioaccumulation, toxicology and epidemiology in the United States. *Environmental Health Perspectives* 109, 113-138.
- Kampe W. (1988): Organic substances in soils and plants after intensive applications of sewage sludge. *ISWA Proceedings* Vol. 1, 179-187.
- Kaupp, H., J. Towara und M.S. McLachlan (1994): Distribution of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in atmospheric particulate matter with respect to particle size. *Atmospheric Environment*, Vol. 28, No. 4, pp. 585-593.
- Kerler F. und J. Schönherr (1988): Accumulation of lipophilic chemicals in plant cuticles: Prediction from octanol/water partition coefficient. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17, 1-6.
- Kew G.A., J.L. Schaum, P. White und T.T. Evans (1989): Review of plant uptake of 2,3,7,8-TCDD from soil and potential influences of bioavailability. *Chemosphere*, Vol. 18, Nos. 1-8, pp. 1313-1318.
- Kipoulou, A.M. et al. (1999): Bioconcentration of PAKs in vegetables grown in an industrial area. *Environ. Pollution* 106 (3), 369-380.
- Kirchmann, H. and A. Tengsved (1991): Organic pollutants in Sewage sludge. *Swedish J. Agric. Res.* 21 115-119.

- Kloskowski, R., I. Scheunert, W. Klein und F. Korte (1981): Laboratory screening of distribution, conversion and mineralization of chemicals in the soil-plant-system and comparison to outdoor experimental data. *Chemosphere*, Vol. 10, No. 10, pp. 1089-1100.
- Knoche, H. et al.: Literaturstudie zur Ableitung von Bodengrenzwerten für PAKs, UBA-Texte 71/95.
- Kohli, J., Zarif, S., Weisgerber, I., Klein, W. & Korte, F. (1973): Fate of aldrin-¹⁴C in sugarbeets and soils under outdoor conditions. *J. Agric. Food Chem.* 21, 855-857.
- Kompodium Stoffdatenblätter, Zusammenstellung spezifischer Kenndaten zu altlastentypischen Substanzen; Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), Serie: Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung, 1. Auflage, 1994; Karlsruhe.
- Kördel, W. und J. Müller (1987): Vorkommen von Phthalsäureestern in emittentennahen Böden und ihrem Aufwuchs. Bericht zum Forschungsvorhaben Nr.:106 07 064, Umweltbundesamt
- Kördel W. und J. Müller (1992): Vorkommen von Phthalsäureestern in Böden und ihrem Aufwuchs im Einflussbereich von Emittenten und bei Klärschlammaufbringung. Bericht zum Forschungsvorhaben Nr. 116 08 078, Umweltbundesamt.
- Kördel W. und J. Müller, Schmollenberg (1995): Abbau und Verlagerung von Phthalaten in Böden, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M.
- Krause, G.H.M., B. Prinz und L. Radermacher (1995): PCDD-Transfer über die Pfade Boden/Pflanze und Luft/Pflanze, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M..
- Lichtenstein E.P. (1959): Absorption of some chlorinated hydrocarbon insecticides from soils into crops. *Agr. Food Chem.*, Vol. 7, No. 6, 430-433.
- Lichtenstein E.P. und K.R. Schulz (1960): Translocation of some chlorinated hydrocarbon insecticides into aerial parts of pea plants. *Agric. Food Chem.*, Vol. 8, No. 6, 452-456.
- Lichtenstein, E.P., Myrdal, G.R. & Schulz, K.R. (1965): Absorption of insecticidal residues from contaminated soils into five carrot varieties. *J. Agric. Food Chem.* 13, 126-131.
- Lohmann, R. und K.C. Jones (1998): Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes. *The Science of The Total Environment*, Vol. 219, Issue 1, Pages 53-81.
- Marschner (1991): Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben Förderkennzeichen 0339353A des Bundesministeriums für Forschung und Technologie: Transfer von Dioxinen aus unterschiedlich stark Dioxin-belasteten Böden in Nahrungs- und Futterpflanzen.
- Matthies, M. und S. Trapp (1994): Transfer von PCDD/F und anderen organischen Umweltchemikalien im System Boden-Pflanze-Luft. *UWSF-Z.Umweltchem. Ökotox.* 6 (5) 297-303.
- McCarthy, J.F. und J.M. Zachara (1989): Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science & Technology*, Vol. 23, No. 5.
- McCrady, J.K., C. McFarlane und L.K. Gander (1990): The Transport and fate of 2,3,7,8-TCDD in soybean and corn. *Chemosphere* 21: 359-376.

- McCrary, J.K., C. McFarlane und L.K. Gander (1990): The transport and fate of 2,3,7,8-TCDD in soybean and corn. *Chemosphere*, Vol. 21, No. 3, pp. 359-376.
- McLachlan, M.S. (1995): PCDD/F-Übergang von Futtermittel in tierische Lebensmittel, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M..
- McLachlan, M.S. (1997): A simple model to predict accumulation of PCDD/Fs in an agricultural food chain. *Chemosphere*, Vol. 34, Nos. 5-7, pp. 1263-1276.
- Mersiowsky, I., M. Weller and J. Ejlerthsson (2001): Fate of plasticised PVC products under landfill conditions: A laboratory-scale landfill simulation reactor study. *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 13, pp. 3063-3070.
- Müller J. and W. Kördel (1993): Occurrence and fate of phthalates in soil and plants. *The Science of the Total Environment*, Supplement 1993.
- Müller J. und W. Kördel, Schmollenberg(1995): Vorkommen von Phthalaten in Böden, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M..
- Müller, F.J., D.W. Hawker, M.S. McLachlan und D.W. Conell (2001): PAHs, PCDD/Fs, PCBs and HCB in leaves from Brisbane, Australia. *Chemosphere*, Vol. 43, Issues 4-7, Pages 507-515.
- Müller, J. und W. Kördel, (1995): Vorkommen von Phthalaten in Böden, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M..
- Müller, J.F., A. Hülster, O. Pöpke, M. Ball, H. Marschner (1993): Transfer Pathways of PCDD/PCDF to Fruits. *Chemosphere* 27 (1-3), 195-201.
- Müller, J.F., A. Hülster, O. Pöpke, M. Ball, H. Marschner (1994): Transfer of PCDD/PCDF from contaminated soils into carrots, lettuce and peas. *Chemosphere* 29 (9-11), 2175-2181.
- Müller-Wegener, U., (1995): Mobilität und abiotischer Abbau von Dioxinen im Boden, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M..
- Nash, R.G. (1968): Plant absorption of Dieldrin, DDT, and Endrin from soils. *Agronomy Journal*, Vol. 60, Heft 60, 217-219.
- Nash, R.G. und M.L. Beall (1979): Chlorinated hydrocarbon insecticides: Root uptake versus vapor contamination of soybean foliage. *Science* 168, 1109-1111.
- Offenbacher, G. und H. Poletschny: PCB in durch Siedlungsabfälle beeinflussten Böden und Transfer in die Pflanze. In: Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung, NRW (Hrsg.): Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden. Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 7, 71-132 (1992)
- Onsager, J.A., Rusk, H.W. & Butler, L.I. (1970): Residues of aldrin, dieldrin, chlordane, and DDT in soil and sugarbeets. *Journal of Economic Entomology* 63, 1143-1146.

- Polder, M.D., E.M. Hulzebos und D. T. Jager (1995): Validation of models on uptake of organic chemicals by plant roots. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 14, No. 9, pp. 1615-1623.
- Preußner, M., H. Ruhoff und J. Schwermann: Transfer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus kontaminierten Böden in Gemüsepflanzen. *Altlastensanierung '93*, 1221-1222 (1993).
- Prinz, B., G.H.M. Krause, L. Rademacher (1991): Criteria for the evaluation of dioxins in the environment. *Chemosphere*, Vol. 23, Nos. 11-12, pp. 1743-1761.
- Qiuping, Y. et al.: Studies on the uptake of PCBs by *Hordeum vulgare* and *Lycopersion esculentum*. *Chemosphere* 23 (8-10), 1397-1406 (1991).
- Ryan, J.A., Bell, R.M., Davidson, J.M. & O'Connor, G.A. (1988): Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils. *Chemosphere* 12, 2299-2323.
- Sacchi, G.A., P. Vigano, G. Fortunati, S.M. Cocucci (1985): Accumulation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin from soil and nutrient solution by bean and maize plants. *Experientia* 42, 586-588.
- Scheunert, I., C. Marra, R. Viswanathan, W. Klein und F. Korte (1983): Fate of Hexachlorobenzene-¹⁴C in wheat plants and soil under outdoor conditions. *Chemosphere*, Vol. 12, No. 6, pp. 843-858.
- Scheunert, I., Neuherberg (1995): Bedeutung des Transferpfades Boden-Pflanze für Phthalate, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M.
- Scheunert, I., Qiao, Z., & Korte, F. (1986): Comparative studies of the fate of atrazine-¹⁴C and pentachlorophenol-¹⁴C in various laboratory and outdoor soil-plant systems. *J. Environ. Sci. Health B* 21, 457-485.
- Scheunert, I., Topp, E., Attar, A. & Korte, F. (1994): Uptake pathways of chlorobenzenes in plants and their correlation with n-octanol/water partition coefficients. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 27, 90-104.
- Schlosserova, J. (1992): Contamination of soils in the Slovak Republic by persistent pesticides and their transport in soil-plant system. *The Science of the Total Environment*, 123/124, 491-501.
- Schlosserova, J.: Kontrolle ausgewählter Böden in der Tschechischen und Slowakischen Republik auf ihre Kontamination mit chlorierten Kohlenwasserstoffen. In: Heinisch et al. (Hrsg.): Schadstoffatlas Osteuropa, Ecomed Verlag, Landsberg (1994)
- Schmitzer, J.L., I. Scheunert, and F.Korte (1988): Fate of Bis(2-ethylhexyl) [¹⁴C]Phthalate in laboratory and outdoor soil-plant systems. *J. Agric. Food Chem.* Vol. 36 (1)
- Schnöder, F.: Das Verhalten von ¹⁴C-Fluoranthren und Benzo(a)pyren sowie ¹⁴C-PCB 28 und 52 im Agrarökosystem – Lysimeterversuche mit einer Parabraunerde aus Löß, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn (1995).
- Schnoor, J.L.: Phytoremediation – Groundwater Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh PA, USA. Technology Evaluation Report TE-98-01 (1997).

- Schroll, R. und I. Scheunert (1992): A laboratory system to determine separately the uptake of organic chemicals from soil by plant roots and by leaves after vaporization. *Chemosphere*, Vol. 24, No. 1. pp. 97-108.
- Schroll, R., B. Bierling, G. Cao, U. Dorfler, M. Lahaniati, T. Langenbach, I. Scheunert und R. Winkler (1994): Uptake pathways of organic chemicals from soil by agricultural plants. *Chemosphere* Vol. 28, No.2, pp 297-303.
- Schroll, R., I. Scheunert (1993): Uptake pathways of Octachlorodibenzo-p-dioxin from soil by carrots. *Chemosphere*, Vol. 26, No. 9, pp. 1631-1640.
- Schulz, D., (1995): Richtwerte für Dioxine – Stand der Diskussion in Bund-Länder-Gremien, in: Kriterien zur Beurteilung organischer Bodenkontaminationen: Dioxine (PCDD/F) und Phthalate. Dechema (Hrsg.), Frankfurt a.M..
- Schulz, E. et al.: Abschätzung der Mobilität und Verfügbarkeit von Organochemikalien im Boden. In: Friese et al. (Hrsg.) Stoffhaushalt von Auenökosystemen der Elbe und ihrer Nebenflüsse. Workshop 1.-3.2.1999, UFZ Leipzig (1999)
- Selenke, F. und W. Eckrich: Vorkommen, Verhalten und Bedeutung von HCH in der Luft. In: DFG (Hrsg.): HCH als Schadstoff in Lebensmitteln. Verlag Chemie, Weinheim, 39-45 (1983)
- Simonich, S. L. und R.A. Hites, (1995): Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 12, 2905.
- Smith, K.E.C., K.C. Jones (2000): Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation. *The Science of the Total Environment*, 246 (2000) 207-236.
- Sotiriou, N, P. Moza, I. Scheunert und E.A. Feicht (1994): Uptake and fate of ¹⁴C-Hexa-chlorobenzene in tobacco and wheat plants. *Fresenius Envir. Bull.* 3: 175-180.
- Staples, C.A., D.R. Peterson, T.F. Parkerton and W.J. Adams (1997): The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere*, Vol. 35, No. 4, pp. 667-749
- Stoffbericht Pentachlorphenol (PCP); Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), Serie: Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung, 1. Auflage, 1996; Karlsruhe.
- Topp, E., I. Scheunert, A. Attar und F. Korte (1986): Factors affecting the uptake of ¹⁴C-labelled organic chemicals by plants from soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 11, 219-228.
- Trapp, S. et al.: Überprüfung und Fortentwicklung der Bodenwerte für den Boden-Pflanze-Pfad. Teilprojekt: Transferfaktoren Boden-Pflanze. UBA-Bericht (FKZ: 107 02 005) (1997)
- Trapp, S. und M. Matthies (1995): Generic One-Compartment Model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 9, 2333-2338.
- Trapp, S. und M. Matthies (1997): Modelling volatilization of PCDD/F from soil and uptake into vegetation. *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, No. 1, 71-74.
- Trapp, S., Matthies, M., Scheunert, I. & Topp, E.M. (1990): Modelling the concentration of organic chemicals in plants. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1246-1252.

- VDLUFA: Datensammlung und statistische Auswertung über Gehalte an chlorierten Kohlenwasserstoffen und PCBs in Klärschlämmen, Böden, Pflanzen und tierischen Produkten, Forschungsauftrag des BML, Bonn 1986-89, VDLUFA-Schriftenreihe 31 (1990)
- Voerman S. und A.F.H. Besemer (1975): Persistence of dieldrin, lindan and DDT in a light sandy soil and their uptake by grass. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 13: 501-505.
- Waliszewski, S.M.: Conversion of lindane to HCH-isomers and HCB in the agriculture field condition. In: Mansour (Hrsg.): Study and prediction of pesticide behaviours in soils, plant and the aquatic system. GSF-Forschungszentrum, München-Neuherberg (1990)
- Wams, T.J. (1987): Diethylhexylphthalate as an environmental contaminant – A review. *The Science of the Total Environment*, 66, 1-16.
- Wang, M.J. & Jones, K.C. (1994): Uptake of chlorobenzenes by carrots of spiked and sewage sludge-amended soil. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1260-1267.
- Ware, G.W. (1968): DDT-14C translocation in Alfalfa. *J. Econom. Entomol.* 61 (5), 1451.
- Ware, G.W., B.J. Estes und W.P. Cahill (1970): Uptake of 14C-DDT from soil by Alfalfa. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, Vol. 5, No. 1, 85-86.
- Weisgerber, I., Kohli, J., Kaul, R., Klein, W. & Korte, F. (1974): Fate of aldrin-14C in maize, wheat, and soils under outdoor conditions. *J. Agric. Food Chem.* 22, 609-612.
- Welsch-Pausch, K. und M.S. McLachlan (1998): Fate of airborne polychlorinated dibenzo-p-dioxines and dibenzofuranes in an agricultural ecosystem. *Environmental Pollution*, Vol. 102, Issue 1, Pages 129-137.
- Welsch-Pausch, K., M.S. McLachlan und G. Umlauf (1995): Determination of principal pathways of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans to *Lolium Multiflorum* (Welsh Ray Grass). *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, No. 4, 1090.
- Wenzel, A., W. Haberland, M. Kujawa (1994): Interpretation of data on soil contamination in Brandenburg. Poster, 3rd European Conference on Ecotoxicology (SECOTOX), Zürich, 28.-31.08.1994.
- Wenzel, W.W., D.C. Adriano, D. Salt und R. Smith (1999): Phytoremediation: A Plant-microbe-based remediation system. In: *Bioremediation of contaminated soils. Agronomy Monograph no. 37.*
- Wheatley, G.A. (1965): The assessment and persistence of residues of organochlorine insecticides in soils and their uptake by crops. *Ann. Appl. Biol.* 55, 325-329.
- Wild, S.R. und K.C. Jones (1992): Organic chemicals entering agricultural soils in sewage sludges: screening for their potential to transfer to crop plants and livestock. *The Science of the Total environment*, 119, 85-119.
- Wipf, H. und J. Schmid (1983): Seveso – an environmental assessment. In: R.E. Tucker et al. (Hrsg.), *Human and environmental risks of chlorinated dioxins and related compounds.* Plenum Press, New York.

- Wipf, H., E. Homberger, N. Nenner, U.B. Ranalder, W. Vetter, J.P. Vuilleumier (1982): TCDD-levels in soils from Times Beach, Missouri, and Newark New Jersey. *Drug and Chemical Toxicology* 11, 405-418.
- Witte, H., T. Langenohl und G. Offenbacher (1988) Untersuchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanze durch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. Teil B: Einfluß der Klärschlammverwertung auf die Gehalte organischer Schadstoffe in Böden und Pflanzen. *Korrespondenz Abwasser* 6/88, 570-581.
- Young, A.L. (1983): Long-term studies on the persistence and movement of TCDD in a natural ecosystem. *Environ. Sci. Res.* 26, 173-190.
- Young, A.L., C.E. Thalken, W.E. Ward (1975): Studies of the ecological impact of repetitive aerial applications of herbicides on the ecosystem of test area C-52A, Eglin Air Force Base, Florida, Washington, DC, US Department of Defence, 127 pp. (Final Report October 1975).
- Young, A.L., H.K. Kang., B.M. Shepard (1983): Chlorinated dioxins as herbicide contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 17, 530A-532A.

Endbericht:	Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz
Anhang A:	Stoffkennblätter der Kandidatenstoffe

Anhang A

Stoffkennblätter der Kandidatenstoffe zur Prioritätensetzung für die Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen
und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz

Anhang A: Stoffkennblätter der Kandidatenstoffe

Inhaltsverzeichnis:

Stoff	CAS-Nummer	Seite
1,1,1-Trichlorethan	71-55-6	1
1,1,2,2-Tetrachlorethan	79-34-5	6
1,1,2-Trichlorethan	79-00-5	10
1,1-Dichlorethan	75-34-3	14
1,1-Dichlorethen	75-35-4	17
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	95-94-3	21
1,2-Dibromethan	106-93-4	25
1,2-Dichlorbenzol	95-50-1	30
1,2-Dichlorethan	107-06-2	35
1,2-Dichlorethen	540-59-0	39
1,2-Dichlorpropan	78-87-5	43
1,3,5-Trichlorbenzol	108-70-3	47
1,3,5-Trimethylbenzol	108-67-8	50
1,3-Chlornitrobenzol	121-73-3	53
1,3-Dichlorbenzol	541-73-1	56
1,4-Chlornitrobenzol	100-00-5	60
2,3-Dichlorphenol	576-24-9	63
2,4,5-Trichlorphenol	95-95-4	66
2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure	93-76-5	69
2,4-Dinitrophenol	51-28-5	73
2-Chlorphenol	95-57-8	77
2-Methyl-4,6-dinitrophenol	534-52-1	81
2-Nitrophenol	88-75-5	85
3-Methyl-4-nitrophenol	2581-34-2	90
3-Nitrophenol	554-84-7	92
4,4'-Methyldianilin (Bis(4-aminophenyl) methan)	101-77-9	95
4-Chlor-2-methylphenol (p-Chlor-o-kresol, PCOC)	1570-64-5	98
4-Methyl-2-nitrophenol	119-33-5	102
4-Nitrophenol	100-02-7	104
Acetessigsäureethylester	141-97-9	109
Acrolein (2-Propenal)	107-02-8	112
Acrylamid (2-Propensäureamid)	79-06-1	117
Acrylnitril (2-Propennitril)	107-13-1	121
Benzol	71-43-2	125
Biphenyl	92-52-4	130
Butyldiglykol	112-34-5	134
Chlorbenzol	108-90-7	137
Chloroform	67-66-3	141
Dichloressigsäure	79-43-6	145
Dichlormethan	75-09-2	148
Dinitrotoluole (2,4; 2,5; 2,6)	121-14-2, 619-15-8, 606-20-2	152, 156, 159
Diocetadecyldimethylammoniumchlorid / Dialkyl (C16-18) dimethylammoniumchlorid	107-64-2	162
Epichlorhydrin	106-89-8	167
Ethylbenzol	100-41-4	171
Fluoressigsäure	144-49-0	177
Hexachlorbenzol	118-74-1	180
Hexachlorbutadien	87-68-3	186

Stoff	CAS-Nummer	Seite
Hexachlorethan	67-72-1	191
Monochloressigsäure	79-11-8	195
Nitrobenzol	98-95-3	200
Nitrotoluol	1321-12-6	204
Nonylphenol	25154-52-3	207
p-Dichlorbenzol	106-46-7	211
Pentachlorphenol	87-86-5	215
Phenol	108-95-2	220
Tetrachlorethen (PER)	127-18-4	225
Tetrachlormethan	56-23-5	230
Tetrachlorphenole	25167-83-3	234
Toluol	108-88-3	238
Trichloressigsäure (TCA)	76-03-9	242
Vinylchlorid (Chlorethen)	75-01-4	247

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Die Verbindung kann in einer Vielzahl von Böden – sowohl in der Nähe von Emittenten als auch in landwirtschaftlich genutzten Böden und in Form von „Hintergrundkonzentrationen“ – nachgewiesen werden, so daß zur Vermeidung eines vorzeitigen Ausschlusses von prioritären Stoffen im Vorhaben von einem ubiquitären Vorkommen ausgegangen wurde.

Konzentrationen in Nahrungsmitteln nach deren Zubereitung liegen vielfach oberhalb der Nachweisgrenze.

Fazit:

Die Verbindung sollte im Rahmen des Vorhabens zunächst weiterhin betrachtet werden, wobei eine sorgfältige Analyse der Anteile der Pflanzenaufnahme aus dem Boden und aus der Luft durchgeführt werden sollte. Dabei ist die Substanz als Referenzsubstanz zu verstehen, die den Haupteintragspfad über die Luft repräsentiert. Eine abschließende Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration wird nicht angestrebt.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Physikochemische Eigenschaften

1.1.1 Löslichkeit

bei 20 °C: 0,95 g/l; 1,40 g/l; 4,4 g/l (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 156)

1.1.2 Dampfdruck:

133 hPa bei 20 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 156)

1.1.2.3 logPow

gemessen: 2,46 (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 156)

berechnet: 2,49 (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 156)

1.1.4 Koc-Wert

Koc	Bemerkung	Sorption	Quelle
		Die Sorptionskapazität des Bodens ist abhängig von dessen Gehalt an organischer Substanz. Die mineralischen Bodenbestandteile adsorbieren nur wenig.	BUA-Stoffbericht Nr. 156
<0.05 bis 0.5 l/g	5 Böden	Die Adsorption in Sand und Lehm war zu gering, um die Isothermen zu bestimmen.	HSDB
27-76	6 chlorierte Alkane, 1,1,1-Trichlorethan beinhaltend		HSDB
2-108	Neckar Sediment und Wasser,		HSDB
183		Niedrige Sorption an schluffigen Lehm	HSDB
81-89	Schluffiger Lehm und sandiger Lehm		HSDB

1.2 Verhalten im Boden

Aufgrund des hohen Dampfdruckes sollte 1,1,1-Tri verhältnismässig schnell verflüchtigen. Es findet keine starke Sorption statt, so dass neben der Verflüchtigung ein Leaching zu erwarten ist. Eine nennenswerte Geoakkumulation ist wenig wahrscheinlich, jedoch sind niedrige Konzentrationen der Verbindung aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens bereits als „Hintergrundkonzentration“ anzugeben.

1.3 Vorkommen in der Umwelt

1,1,1-Tri tritt bei der Herstellung oder Nutzung durch Luftemissionen oder im Abwasser in die Umwelt ein; desweiteren durch Sickerwasser und Luftemissionen aus Mülldeponien. Die Einträge in den Boden und in Oberflächengewässer werden durch schnelle Verflüchtigung reduziert, wobei jedoch Anteile in der Atmosphäre durch feuchte Deposition zurückgeführt werden können. Da das Anwendungsmuster vielfältig ist, kann bereits von einem ubiquitär vorkommendem Stoff gesprochen werden.

1.3.1 Atmosphäre

Konzentrationen in der Atmosphäre und in der Umgebungsluft (Reinluft und Industriegebiete) sind im BUA-Bericht, 1994, ausführlich zusammengefasst (S. 52 ff). Der Haupteintragspfad auf Boden und

Pflanze sollte der atmosphärische Eintrag sein. Die atmosphärische Stabilität ist hoch, so dass 1,1,1-Tri zu den persistenten organischen Verunreinigungen gezählt werden kann. Die in der Umwelt vorkommende Menge steigt jährlich.

1.3.2 Oberflächenwasser

1,1,1-Tri ist in nahezu allen Oberflächengewässern nachweisbar. Die durchschnittlichen Konzentrationen liegen zwischen 0,01 – 20 µg/l (UBA, 1986, BUA-Bericht, 1994). Im marinen Bereich reichen die Konzentrationen von < 0,00005 – 0,03 µg/l; häufige Angaben als < 0,1 µg/l. (Die „< Angaben“ schwanken aufgrund unterschiedlicher Bestimmungsgrenzen.) Weitere differenzierte Angaben im BUA-Bericht, 1994, S. 80 ff..

1.3.3 Grund- und Trinkwasser

Grundwasser (1982-86): < 0,2 – 10 µg/l (höhere Konzentrationen mit Häufigkeit < 1% traten ebenfalls auf). Weitere Angaben im BUA-Bericht S. 94 ff.

Trinkwasser (80 er Jahre): < 0,1 – 0,5 µg/l (höhere Konzentrationen mit Häufigkeit < 1% traten ebenfalls auf). Weitere Angaben im BUA-Bericht S. 96 ff.

1.3.4 Boden

- Boden um Industrieanlagen, die 1,1,1-Tri herstellen oder einsetzen: 0,06-0,94 ppb.
- Hintergrundkonzentrationen im Boden (St. Francis National Forest): 0,42 ppb.
- Sediment flüßaufwärts und –abwärts von Industrieanlagen, die 1,1,1-Tri entweder herstellen oder verwenden: 0,039-2,6 ppb
- Hintergrundkonzentrationen im Sediment (St. Francis National Forest): 0,45 ppb (alle Angaben: HSDB)
- Ackerbaugelände in der Lößzone des nördlichen Vorharzes, liegt im Einzugsbereich verschiedener Standorte mit Chlorkohlenwasserstoff-Emittenten, Proben aus 35 Einstichen aus 5 verschiedene Horizonten (Walther et al., 1986, BUA-Bericht 1994): 2 – 4 µg/kg TS.
- In einem hauptsächlich mit Tetrachlorethen belasteten Boden wurde auch 1,1,1-Tri untersucht; es handelte sich um Mittelsande ohne organische Gehalte, trocken, keine Ortsangabe: < 10 – 430 µg/kg (Spitze in 2 m Tiefe, Leaching-Front) (Neumayr, 1983, BUA-Bericht 1994).
- Repräsentative Bodenproben in Hamburg, 25 cm Tiefe, Boden war lange Zeit nicht bewegt worden. 1,1,1-Tri wurde an 22 Meßstellen bestimmt: an 12 Meßstellen < 0,2 µg/kg (Nachweisgrenze); an 10 Meßstellen 0,2 – 1,4 µg/kg
- Hintergrundwerte bei naturnahen Böden Südhessens: < 0,1 – 0,2 µg/kg
- Gelände einer ehemaligen Firma in Berlin: 1.370 mg/kg Boden. Boden: aufgefüllte und gestörte Bodenschichten, bis 6 m sandige, tonige Schluffe, darunter stark sandige kiesige Mittel- und Grobsande. Die durchlässigen Sande sind der eigentliche Grundwasserleiter. Gelände war mit Abfallprodukten aus der Altölaufbereitung verunreinigt.
- Nicht kontaminierte/kontaminierte Böden in der Nähe einer Autowerkstatt und einer Mülldeponie in NL enthielten < 5.000 µg/kg.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)

- Fichtennadeln aus dem Industriegebiet bei Marl wurden untersucht; sie enthielten durchschnittlich 5,5 µg/kg bei einem Standort in und 3,5 µg/kg bei einem Standort entgegen der Hauptwindrichtung des Industriegebietes (Diezel, 1988, Quelle BUA-Bericht, 1994). Im Reinluftgebiet Hohe Mark lagen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg.
- In marinen Algen wurden < 9,4 – 35 ppb gefunden, wobei jedoch in der Analytik nicht zwischen 1,1,1-Tri und Tetrachlorkohlenstoff unterschieden wurde (HSDB).

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Probenart	Vor Zubereitung [µg/kg]	Nach Zubereitung [µg/kg]
Gefleckte Feldbohnen (USA, 1988)	5	< Nachweisgrenze
Stärke (USA, 1988)	1200	16
Haferflocken (USA, 1988)	770	210
Mais-Gries (USA, 1988)	530	2
Maisbrot	10	30
Spanisches Olivenöl (GB, 19??; veröffentlicht in 1975)		10
Obst und Gemüse (GB, 19??; veröffentlicht in 1975)		1 – 4 (keine Angabe über Zubereitung)
Tee (Päckchen) (GB, 19??; veröffentlicht in 1975)		7 (keine Angabe über Zubereitung)
Getreideproben (ganzes, gemahlenes, Getreideprodukte) (USA, 1986)		0,74 – 3,8

(Quelle: alle Informationen BUA-Bericht, 1994)

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

3.1 Lösungsmittel-Höchstmengen VO

Keine Angaben zu 1,1,1-Tri, jedoch liegen die **Höchstmengen** anderer Lösungsmittel (Bsp: Tetrachlorethen, Trichlorethen...) bei **0,1 mg/kg allgemeines Lebensmittel**.

3.2 Rückstands-Höchstmengen VO

Keine Angaben für 1,1,1-Tri

3.3 Richtlinie des Rates zur 2. Anpassung der Richtlinie 76/769/EEC für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen an den technischen Fortschritt (96/55/EEC) („Zubereitungsrichtlinie“)

1,1,1-Tri darf nicht in Konzentrationen von mindestens 0,1 Gewichtsprozent enthalten sein.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: KJ2975000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	9600	mg/kg			RTECS
Oral	Mensch	TDLo	670	mg/kg			RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LDLo	15800	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Mann	TCLo	200	ppm	4H		RTECS
Inhalativ	Mann	TCLo	350	ppm			RTECS
inhalativ	Ratte	LC50	18000	ppm	4H	unlistd	RTECS
inhalativ	Mensch	TCLo	920	ppm	70M		RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Das Anwendungsmuster der Verbindung, ihre Anwendungsbeschränkungen, die physikochemischen Eigenschaften und die gesamte Information zu Vorkommen und Verhalten in der Umwelt lässt den Schluss zu, **1,1,2,2-Tetrachlorethan nicht als prioritär zur Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden – Pflanze einzustufen.**

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

- Zwischenprodukt bei der Herstellung von Trichlorethen mit rückläufiger Bedeutung aufgrund veränderter Herstellungsverfahren.
- Anwendungsbeschränkung nach GefStoffV, wonach die Verbindung aufgrund ihrer Giftigkeit als Lösungsmittel nur dann eingesetzt werden darf, wenn dies technisch nicht anders möglich ist.
- Die Verbindung wurde früher als Lösungsmittel bei der Herstellung und Verarbeitung von Pflanzenschutzmitteln eingesetzt; unterliegt jedoch seit 1980 einem Verwendungsverbot im Pflanzenschutzmittelsektor.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

2,9 g/l bei 20 °C (BUA, 1989)

1.2.2 Dampfdruck:

6,8 hPa bei 20 °C (BUA, 1989)

1.2.3 logPow

2,66 (BUA, 1989)

1.2.4 Koc-Wert

79 (gemessen, schluffiger Lehm, HSDB)

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

1.3 Verhalten im Boden

Nach Eintrag auf den Boden findet eine Eliminierung durch Hydrolyse, Versickerung und/oder Verflüchtigung statt in Abhängigkeit von den konkreten Umweltbedingungen: Hydrolyse ist in basischen Böden ausgeprägt (HWZ der aquatischen Hydrolyse bei pH=9 von 1,1 d); die Verflüchtigung von feuchten Böden sollte aufgrund der Henry Konstante bedeutend sein; die Substanz kann als mobil eingestuft werden mit einem gemessenen Koc-Wert von 79 für schluffige Lehme.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die meisten Einträge gelangen in die Atmosphäre, wo die Verbindung extrem stabil ist. Ein Anteil davon könnte in die Stratosphäre eintreten, wo sie schnell abgebaut wird. Nach Eintrag in Oberflächengewässer volatilisiert der Hauptanteil mit HWZ von 6,3 h (Modell-Fluss) und von 3,5 d (Modell-See). Die aquatische Hydrolyse ist pH-Wert abhängig, was HWZ von 1,1 d (pH=9) und 111 d (pH=7) zeigen.

1.4.1 Atmosphäre

In städtischen Gebieten in USA lag der Median (853 Meßstellen) bei 5,4 ppt, wobei 25% der Proben 8,9 ppt überschritten und das Maximum bei 4800 ppt lag. Ähnliche Untersuchungen in Japan zeigten Werte zwischen 0,01 – 9,4 ppb. 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurde auch in der Umgebungsluft des Love Canal, Niagara Fälle, nachgewiesen; quantitative Aussagen liegen nicht vor (HSDB).

Weitere Messungen zeigen:

Stadtgebiete, USA: 0,01 – 0,7 µg/m³

Stadtgebiete, Deutschland: n.n. – 4,04 µg/m³
Stadt + Land, NL: 0,07 – 0,14 µg/m³
Waldgebiete, Deutschland: 0,09 – 1,4 µg/m³
(BUA-Bericht, 1989)

1.4.2 Oberflächenwasser

Konzentrationen im Rhein: n.n. – 2,3 µg/l
Konzentrationen in der Elbe: 0,12 – 37,6 µg/l
Konzentrationen in der Donau: n.n. – 0,2 µg/l
(BUA-Bericht, 1989, Werte beziehen sich auf 1976-86).
In der Glatt (Schweiz) nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert (HSDB).

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Grundwasser:

In Deutschland:

In Publikationen über 1,1,2,2-Tetrachlorethan im Grundwasser wird über Brunnen berichtet, die in der Nähe oder auf dem Gelände früherer oder noch betriebener Pflanzenschutzmittel-Produktionen angebracht wurden. Die Verbindung wurde früher als Lösungsmittel bei der Herstellung und Verarbeitung von Pflanzenschutzmitteln eingesetzt; unterliegt jedoch seit 1980 einem Verwendungsverbot im Pflanzenschutzmittelsektor.

In USA:

Konzentrationen zwischen 16 – 9900 µg/l über einer wasserundurchlässigen Schicht; 17 – 300 µg/l ausserhalb des Industriegebietes nach erfolgtem horizontalen Transport (alles: BUA-Bericht); in einem von 13 Trinkwasser-Brunnen nachgewiesen (HSDB).

Trinkwasser:

Untersuchungen in 100 deutschen Städten ergaben in einigen Fällen Konzentrationen von 0,6 µg/l, jedoch meistens unterhalb der Nachweisgrenze. Unbehandeltes Uferfiltrat wies bei belastetem Rheinwasser Konzentrationen von 0,1 und 1 µg/l auf.

1.4.4 Boden

keine Angaben

Im Sediment in der Nähe einer Deponie mit Industrieabfällen nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert (HSDB).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

keine Angaben

Wird in Fett- und Nicht-Fett-Fractionen von Lebensmitteln (Nahrungskorb, Ursprung nicht angegeben) nachgewiesen (HSDB).

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

3.1 Richtlinie des Rates zur 2. Anpassung der Richtlinie 76/769/EEC für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen an den technischen Fortschritt (96/55/EEC) („Zubereitungsrichtlinie“):

Darf in Konzentrationen von 0,1 Gewichtsprozent oder darüber nicht in Stoffen oder Zubereitungen auftreten, die zum Verkauf an die breite Öffentlichkeit bestimmt sind.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: KI8575000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	250	mg/kg		unlistd	RTECS
Oral	Mensch	TDL0	30	mg/kg			RTECS

4.2 Inhalative Toxizität

4.2.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Mensch	TCLo	1000	mg/m3	30M		RTECS
Inhalativ	Ratte	LCLo	1000	ppm	4H	unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Eine gewisse Bodenrelevanz des Stoffes ist aufgrund geringer Bioabbaubarkeit im Boden nicht auszuschließen. Dasselbe gilt für die Versickerungsneigung in das Grundwasser. Insgesamt sind Umfang, Eindeutigkeit und Verlässlichkeit der vorliegenden Informationen jedoch **nicht ausreichend, um 1,1,2-Trichlorethan als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration heranzuziehen.**

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Nutzung als Zwischenprodukt bei der Herstellung von 1,1-Dichlorethen (Vinylchlorid) und als gewerbliches Endprodukt (ca. 1%). Keine direkte Anwendung in Deutschland; in anderen Ländern jedoch auch Anwendung als Lösungsmittel, wenn auch dort ebenfalls die Nutzung als Zwischenprodukt im Vordergrund steht.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

4,5 g/l bei 20 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 29)

1.2.2 Dampfdruck:

bei 20 °C: 25,10 hPa; 25,33 hPa; 48,00 hPa (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 29)

1.2.3 logPow

gemessen: 1,89 (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 29)

berechnet: 2,07 – 2,42 (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 29)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
174 – 209	sandiger Lehm, experimentelle Bestimmung	„Schwach“ nach Blume	HSDB
83 – 111	schluffiger Ton, experimentelle Bestimmung		HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Ein aerober Bioabbau findet nicht statt; unter anaeroben Bedingungen wurde Biotransformation beobachtet, jedoch nicht quantifiziert. (HSDB)

1.2 Verhalten im Boden

Bei Eintrag auf den Boden sollte die Verbindung teilweise volatilisieren, teilweise in das Grundwasser versickern aufgrund ihrer hohen – mittleren Mobilität (entsprechende Befunde im Vorharz bestätigen die Annahme). Eine Eliminierung aufgrund des aeroben Bioabbaus ist nicht wahrscheinlich, da die Substanz unter diesen Bedingungen persistent ist. In tieferen Bodenschichten könnte eine anaerobe, langsame Biotransformation stattfinden.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung könnte während ihrer Nutzung bei Herstellung von 1,1-Dichlorethen sowie als Lösungsmittel in die Atmosphäre gelangen. Daneben sind Einträge über das Abwasser und die Verflüchtigung und Versickerung aus Deponien nicht auszuschließen.

1.4.1 Atmosphäre

1,1,2-Trichlorethan liegt hauptsächlich in der Gasphase vor. Ein Abbau findet durch Reaktion mit photolytisch gebildeten Hydroxylradikalen mit einer geschätzten HWZ von 24-50 d statt. Physikalische Eliminierung durch nasse Deposition ist ebenfalls möglich, da die Verbindung relativ gut wasserlöslich ist.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Städtisch, USA	9,1 ppt; 0,01 – 0,037 ppb 6 – 41 ppt	Mittelwert; 930 Proben Mittelwert; 9 aus 263 Proben positive Befunde 10 Hauptstädte
In Quellennähe, USA	45 ppt Spuren – 1,1 ppb	97 Proben 2 von 5 Probenahmeorte positiv
Hamburg	0,05 µg/m ³ (Mittelwert)	12 Standorte einschließlich Industriestandorte (1986)
Städtisch, USA	< 0,03 – 1,45 µg/m ³ (Mittelwerte)	37 Städte in 10 US Staaten (1981-84)
Ländliche Gebiete, USA	Nicht nachweisbar	

Quelle: HSDB, 1999 und BUA-Bericht, 1994

1.4.2 Oberflächenwasser

Die Verbindung sollte aus Wasser volatilisieren, geringe Menge sorbieren an das Sediment oder werden durch Bioabbau eliminiert. Aquatische Hydrolyse und Bioakkumulation sind keine entscheidenden Eliminierungsvorgänge; die hydrolytische HWZ liegt bei 139 Jahren.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
USA	< 5 µg/l	In 2% von 1047 Gewässerkontrollstationen (HSDB)
New Jersey, USA	18.7 µg/l (max)	53 von 630 Proben (HSDB)
Ohio	< 1 µg/l	In 0,4% von 246 Proben (HSDB)
Verschiedene Meßprogramme in D	< 0,1 – 6,25 µg/l mit abnehmender Tendenz	1978 – 1993; Tendenz ist eindeutig abnehmend (BUA, 1994)
Glatt, Schweiz	Positive Befunde, nicht quantifiziert	(HSDB)

Die Verbindung gehört zur 129-Stoffe Liste prioritärer Stoffe im Rahmen der 76/464/EEC und ist in das IKSR-Programm aufgenommen worden.

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Minnesota	7,7 und 31 µg/l	In 2 aus 13 Grundwasserproben (Leaching aus benachbarter Deponie)
New Jersey	31 µg/l (max)	In 72 aus 1096 Grundwasserproben
Verschiedene Wasserwerke in D	< NG (0,005) – 5,8 µg/l	Trinkwasser
Hamburg	0,01 µg/l (Mittelwert)	Regenwasser ! (1986-87)

1.4.4 Boden

1,1,2-Trichlorethan wurde in der Sediment/Boden/Wasser-Matrix bei einer Deponie im Gebiet der Niagarafälle gefunden; keine Angaben zur Konzentration. (HSDB)

Im Ackerbauggebiet in der Lößzone des nördlichen Vorharzes im Einzugsbereich verschiedener Chlorwasserstoff-Emittenten wurden Konzentrationen von 5 µg/kg (d.w.) in 0-20 cm und 70-90 cm Tiefe gefunden (1986). (BUA-Bericht, 1994)

In Hamburg lag Konzentration immer unterhalb der Nachweisgrenze (2 µg/kg).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Nahrungsmittel	Konzentration	Bemerkungen, Quelle
Obstsäfte	3 µg/kg	(< 1 – 7), Messungen 1980-81, BUA-Bericht, 1994
Bohnenkaffee (entkoeff.)	2 µg/kg	(< 1 – 3), Messungen 1980-81, BUA-Bericht, 1994

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben

4. Wirkeigenschaften

keine Angaben in RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Fazit:

Es liegen keine ausreichenden Informationen vor, die eine Umwelt-, Boden- oder Pflanzenrelevanz dokumentieren würden. Aus diesem Grund kann im Rahmen dieses Vorhabens die Verbindung nicht als prioritär zur einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft werden.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Lösungsmittel für Kunststoffe, Öle und Fette, Putzmittel, Fugenkitt, Insektizid, Feuerlöschmittel, Betäubungsmittel, Zwischenprodukt bei der Vinylchlorid-Herstellung, Zwischenprodukt bei der 1,1,1-Trichlorethan-Herstellung.

Andere Anwendungen sind zu vernachlässigen

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

0,5 g/100 ml Wasser bei 20°C (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

234 torr bei 25°C (HSDB)

1.2.3 logPow

1,9 (HSDB)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
43	berechnet (WL 5500 mg/l)	Geringe Sorption an organischen Kohlenstoff	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Es liegen keine Informationen vor.

1.3 Verhalten im Boden

Es liegen keine Informationen vor.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1.4.1 Atmosphäre

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details	Quelle
USA, 2 Proben	0 ppt	Ländliche Region	HSDB
Südwest-Washington	< 5 ppt		HSDB
USA, 455 Proben	61 ppt (Mittelwert); 110 ppt (Maximum)	Städtisches Gebiet	HSDB
USA, 101 Proben	11 ppt (Mittelwert), 1400 ppt (Maximum)		HSDB
Edison NJ	5.5 ppt		HSDB
Baton Rouge, LA	Spuren - 500 ng/ m3		(HSDB)
Houston TX	Spuren - 555 ng/ m3		T=trace (HSDB)

1.4.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details	Quelle
Ohio Fluss-System	0.1 - 1.0 ppb	1980-81, 8 Stationen sind am Hauptfluss, die anderen 3 an den Zuflüssen; 4972 Proben, 3,1% positive Befunde	
Ohio Fluss-System	< 1.0 ppb – 10 ppb	1978-79, 8 Stationen sind am Hauptfluss, die anderen 2 an den Zuflüssen; 842 Proben am Hauptfluss, 3,9 % positive Befunde	
Ohio Fluss-System	< 1.0 ppb – 10 ppb	1978-79, 8 Stationen sind am Hauptfluss, die anderen 2 an den Zuflüssen; 235 Proben, 5,3 % positive Befunde	

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
New Jersey, Trinkwasser	105-142 ng/l	

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Informationen vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Informationen vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. KI0175000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	725	mg/kg		unlistd	RTECS
Inhalativ	Ratte	LC50	13000	ppm	4H	unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LC50	13000	ppm	4H	unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Der Stoff kann als nicht prioritär zur Ableitung eines pflanzenbezogenen Bewertungsmaßstabs eingestuft werden.

Hauptbegründung: Sollte 1,1-Dichlorethen in Lebensmitteln gefunden werden (Daten stehen nicht zur Verfügung), dann sollten die Kontaminationen auf aus Lebensmittelfolien migriertes und nicht auf durch Boden oder Luft eingetragenes Produkt zurückzuführen sein, da der Einsatz in Lebensmittelfolien eine Hauptnutzung ist.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Nutzung in Co-Polymerisaten (Folien für Verpackung im Lebensmittelsektor);

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

2,5 g/l bei 21 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 33)

1.2.2 Dampfdruck:

659,9 hPa bei 20 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 33)

1.2.3 logPow

gemessen mit GC: 2,02 bei 23 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 33)
berechnet: 1,48 nach Hansch und Leo (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 33)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
65	nach der Gleichung $K_{OC}=0,48 K_{OW}$ (K_{OW} von 135)		BUA-Stoffbericht Nr. 33
log Koc = 1,72	C-Gehalte von 0,5 % (Korrelationsgleichung)		BUA-Stoffbericht Nr. 33

1.3 Vorkommen in der Umwelt

Vinylidenchlorid kann bei der Herstellung und Nutzung über die Abluft und Abwasser in die Umwelt gelangen. Einträge können auch aus den Abfällen und bei deren Behandlung stattfinden. Über das Vorkommen in der Umwelt liegen wenige Daten vor; Untersuchungen aus dem Deponiebereich überwiegen.

1.3.1 Atmosphäre

Vinylidenchlorid ist eine photochemisch reaktive Substanz, die in der Luft mit Hydroxylradikalen mit einer HWZ von etwa 11 h reagiert; unter Smog-Bedingungen ist die HWZ kürzer.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Immissionswerte in USA	0,02 – 1,6 µg/m ³ (Mittelwerte)	BUA-Bericht, 1988; Messungen aus 1980-81

1.3.2 Oberflächenwasser

Die Verbindung sollte aus Wasser volatilisieren, geringe Menge sorbieren an das Sediment. Aquatische Hydrolyse und Bioakkumulation sind keine entscheidenden Eliminierungsvorgänge.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
D, NL	< 1 – 4,7 µg/l	1985, 86 (BUA-Bericht, 1988)
Kanada	1,2 – 49 µg/l	Im Bereich von 10 Deponien (BUA, Bericht, 1988)
Ohio, Fluss	0,1 – 1 µg/l	343 Proben aus 4972 positiv; davon 304 im angegebenen Bereich, die anderen darüber

1.3.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
New Jersey, Massachusetts, Maine	70 – 280 µg/l (Maxima)	HSDB
Kanada	1,2 – 49 µg/l	Grundwasseruntersuchungen in der Nähe von Deponien, keine Jahresangabe (BUA)
Florida	1,1 – 1,7 µg/l	Trinwasser, 1977 (BUA-Bericht, 1988)

1.3.4 Boden

Auf den Boden eingetragenes Vinylidenchlorid wird zum großen Teil evaporieren; ein geringerer Teil kann aufgrund der hohen Mobilität versickern und in das Grundwasser gelangen. Unter anareoben Bedingungen könnte Vinylidenchlorid nach mehreren Monaten abgebaut werden; unter aeroben Bedingungen sollte es persistent sein; Eliminierungen aus Tests sind auf Verflüchtigung zurückzuführen. Eine Akkumulation im Boden ist nicht zu erwarten.

Konzentrationen im Sediment: nicht nachweisbar (Mississippi-Delta) (BUA-Bericht, 1988)

Informationen zum möglichen Transfer Boden – Pflanze

2.1 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Sollte 1,1-Dichlorethen in Lebensmitteln gefunden werden (Daten stehen nicht zur Verfügung), sollten die Kontaminationen auf aus Lebensmittelfolien migriertes und nicht auf durch Boden oder Luft eingetragenes Produkt zurückzuführen sein.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Informationen vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: KV9275000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	200	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD	> 2426	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LC50	6350	ppm	4H		RTECS
Inhalativ	Mensch	TCLo	25	ppm			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Die Verbindung wurde in der Vergangenheit vielfältig eingesetzt (Herbizid, Fungizid, entsteht bei der Chlorierung von Phenol-haltigen Abwässern sowie bei der Chlorbleichung). Eine Reihe von Anwendungen sind heute eingeschränkt oder verboten, da der Stoff human- und ökotoxisch ist. Da die Substanz als nicht biologisch abbaubar einzustufen ist, könnte sie in Form von Altlasten heute noch auftreten. Angaben zu Konzentrationen im Boden liegen bis auf eine Ausnahme nicht vor (Altlast in der Nähe eines Holz-verarbeitenden Betriebes; 0,3 – 15 mg/kg bis 70 cm Bodentiefe); denkbar ist, daß durch den Abbau von HCH oder anderen, höher chlorierten Benzolen gewisse Mengen vorliegen. Aussagen zu Sedimenten wurden in der Literatur gemacht. Es ist von einer Akkumulation in der Wachsschicht von Pflanzen auszugehen.

Fazit:

Da auch in neuerer Literatur – auch unter Einbeziehung von „grauer Literatur“ – keine Bodenrelevanz dokumentiert ist (keine positiven Befunde unter Altlasten oder auf anderen Böden), wird die Verbindung im Rahmen dieses Vorhabens nicht in das Ableitungsprocedere einbezogen.

Es wird jedoch vorgeschlagen, daß der Stoff in einem zukünftigen Monitoring mit erfaßt wird, um so eine abschließende Bestätigung oder einen Ausschluß bezüglich der Boden-Relevanz zu erhalten. Das Vorliegen eines Transferpotentials Boden-Pflanze konnte experimentell für die Chlorbenzole bestätigt werden, wenn auch die Hauptaufnahme über die Atmosphäre erfolgt.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Grundsätzliche Anwendungsmöglichkeiten: Lösungsmittel, Zwischenprodukt in der organischen Synthese, Dielektrikum, Vorprodukt für Pflanzenschutzmittel, Farbstoffträger, Flammenschutzmittel, optischer Aufheller.

Eine Reihe von Anwendungen sind heute eingeschränkt oder verboten, da die Verbindung human- und ökotoxisch ist und auch beispielsweise Dioxinbildung (bei Herstellung von 2,4,5-Trichlorbenzol) nicht ausgeschlossen werden kann. Tetrachlorbenzole wurden in den 60er und 70er Jahren PCB-haltigen Transformatoren-Ölen zugemischt. In Form von Altlasten könnte das Produkt noch vorhanden sein.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

0,240 mg/l bei 20 °C (BUA, 1991)

1.2.2 Dampfdruck:

0,17 hPa bei 20 °C extrapoliert (BUA, 1991)

1.2.3 logPow

gemessen: 4,52, 4,6 (BUA, 1991)

berechnet: 4,99; 4,94 (BUA, 1991)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
37,9	KS 1 ; 0,73 % org. Substanz		BUA, 1991
6,2	KB 1H; 0,08 % org. Substanz		BUA, 1991
12,74 ± 2,53 (n=6)	KB 1 H , 0,15 % org. Substanz		BUA, 1991
4,9	Kaolin; 0,06 % org. Substanz		BUA, 1991
2,2	gamma Al ₂ O ₃ ; < 0,01 % org. Substanz		BUA, 1991
12,1	SiO ₂ , < 0,01 % org. Substanz		BUA, 1991
6,1 (5,6 – 6,4)	zwischen Lösung und Suspensionsfracht im St. Clair- und Detroit-Fluss	Die Diskrepanz zwischen den gemessenen und berechneten Werten führen die Autoren auf die unterschiedlichen herangezogenen Suspensionskonzentrationen zurück: mittlere Suspensionskonzentration in beiden Flüssen 5 mg/l Wasser, bei dem berechneten 1000 mg Sediment/l Wasser	BUA, 1991
4,2	berechnet mit der Gleichung $\log K_{OC} = 0,989 \log K_{OW} - 0,35$		BUA, 1991
1600	berechnet: $\log K_{OC} = 3,64 - 0,55 (\log \text{Wasserlöslichkeit})$ Wasserlösl. = 6 mg TeCB/l.		BUA, 1991
9570	berechnet mit einer Wasserlöslichkeit von 0,24 mg/l bei 20 °C.	Nach Oliver, 1985 nimmt die Desorption mit steigender Suspensionskonzentration zu.	BUA, 1991

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Die Substanz kann als nicht biologisch abbaubar im Boden (aerob) eingestuft werden; sie kann jedoch von auf Benzol vorkultivierten Bodenmischkulturen zum entsprechenden Phenol umgesetzt werden. Nach Voraktivierung kann 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol anaerob im Klärschlamm langsam umgesetzt werden. Andere Autoren sprechen dabei allerdings von Eliminierungsvorgängen (chemische Umwandlung bzw. physikalische Prozesse) und nicht von einem biologischen Abbau.

1.3 Verhalten im Boden

Aufgrund der geringen Abbaubarkeit und des hohen Sorptionskoeffizienten ist mit einer Akkumulation im Boden zu rechnen.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Der Eintrag in die Umwelt erfolgt in Deutschland hauptsächlich über die Abluft in die Atmosphäre. Aufgrund der Henry-Konstante ist damit zu rechnen, dass auch das durch Abwasser eingetragene Produkt letztlich ebenfalls zum grossen Teil in die Atmosphäre gelangt. Die geschätzte HWZ in der Atmosphäre bei einer photochemischen Reaktion mit Hydroxylradikalen beträgt 155 d; die gemessene HWZ beträgt 28-32 d.

Im Wasser kann die Substanz reversibel an organische Substanz binden. In der Geosphäre wird sie stark bis sehr stark gebunden und damit – bei geringer Abbaubarkeit – angereichert (Bestätigung durch experimentelle Befunde). In Fettgewebe von Fisch wird ein mittlerer BCF von 50000 gemessen, was ebenfalls auf ein hohes Akkumulationspotential hinweist.

1.4.1 Atmosphäre

Photolytischer Abbau durch Reaktion mit Hydroxylradikalen kann stattfinden; Atmosphäre kann als eine Senke angesehen werden.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Hamburg	0,73 ng/m ³ (Mittelwert)	Gemessen als 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol und 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, Jahresdurchschnittswerte von 11 aus 12 Probenahmeorten; 1986/87 (BUA)
Industrieregion (D)	20,9 ng/m ³ TeCB	Lindan-Produktion in der Region in 1984 geschlossen

1.4.2 Oberflächenwasser

Die Konzentrationen in der Wasserphase sollten aufgrund verminderter Emissionen durch die Umweltgesetzgebung zurückgehen, was auch durch Befunde belegt wird. Die Isomere besitzen ein hohes Sorptionspotential, was sich in Sedimentproben widerspiegelt:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Kanada, Grosse Seen	,00001 – 0,002 µg/l	1980-83 (nur 1,2,4,5-Trichlorbenzol)
Elbe	< 0,001 – 0,209 µg/l	1990, gemessen als 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol und 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol
Oberrhein	0,01 – 0,06 µg/l für alle Isomere	Gemessen 1984/85
NRW	< 0,1 µg/l	1987-90
NRW	5,2 µg/kg TS	Sediment, 1989

1.4.3 Grund- und Trinkwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Ontario-See Wassereinzugsgebiet	< NG – 0,0003 µg/l	
USA, diverse Stellen	0,012 – 0,035 µg/l	Aufbereitetes Wasser

1.4.4 Boden

Es liegen zur Konzentration im Boden keine Angaben vor; denkbar ist jedoch, dass durch den Abbau von HCH oder anderen höher chlorierten Benzolen ein Eintrag stattfindet. Aussagen zu Sedimenten liegen jedoch vor.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Niagara-Fluss und Ontario-See	7 – 173 µg/kg Trockengewicht	Suspendiertes Sediment
Rhein-Sedimente, NRW	< NG – 7 µg/l	1988-89
Große Seen, USA	< NG – 5,6 µg/kg (Mittelwerte)	Oberflächensediment, 1980-82

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

In Fisch, Muscheln und verschiedenen Vogelarten konnte eine starke Akkumulation beobachtet werden (mittlerer $BCF_{\text{Fisch}} = 50000$); die Tendenz zur Akkumulation in Pflanzen sollte anhand des Simulationsmodells überprüft werden.

2.2 Gemessene Transfer-Koeffizienten

Für Chlorbenzole allgemein sowie für 1,2,5,6 Tetrachlorbenzol wurden experimentelle Untersuchungen zur Aufnahme in die Pflanze durchgeführt (siehe Text im Hauptberichtsteil), die auf Aufnahmen in die Pflanze hinweisen.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Keine Angaben

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. DB9450000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	1500	mg/kg			RTECS
oral	Maus	LD50	1035	mg/kg			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Einsatz in verbleiten Kraftstoffen für Ottomotoren (heute kein Einsatz mehr); Zwischenprodukt; Lösungsmittel (nur eingeschränkter Einsatz wegen hoher Kanzerogenität); Vorratsschutzmittel (in Deutschland nicht zugelassen); als Nematizid (in D eingesetzt). Insgesamt sollte der Einsatz dieses Stoffes in den vergangenen Jahren sehr stark zurückgegangen sein.

Zum Vorkommen im Boden liegen sehr wenige Untersuchungen vor, wobei die Verbindung nicht nachgewiesen werden konnte.

Fazit:

Die Substanz hat keine ausgesprochene Umweltrelevanz und wird nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Einsatz in verbleiten Kraftstoffen für Ottomotoren (heute kein Einsatz mehr); Zwischenprodukt; Lösungsmittel (nur eingeschränkter Einsatz wegen hoher Kanzerogenität); Vorratsschutzmittel (in Deutschland nicht zugelassen); als Nematizid (in D eingesetzt). Insgesamt sollte der Einsatz dieses Stoffes in den vergangenen Jahren sehr stark zurückgegangen sein.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

bei 20 °C: 3,37 g/l; 4,03 g/l (0,404 g/100 gSol.); 0,431 g/l (im Gleichgewicht mit 10 mg/l in der Gasphase)

1.2.2 Dampfdruck:

bei 20 °C: 1470 Pa (extrapoliert); 1030 Pa; 1090 Pa; 1130 Pa (8,5 mm Hg)

1.2.3 logPow

gemessen: 1,93

berechnet: 1,74

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
21	schluffiger Lehm, Ton %: 26; Schluff %: 69; Sand %: 3 org. C. %: 0,93		BUA
50	schluffiger Lehm, Ton %: 31; Schluff %: ; Sand %: 1 org. C. %: 2,6		BUA
83	schluffiger Lehm, Ton %: 34; Schluff %: ; Sand %: 15 org. C. %: 1,8		BUA
36-160	Sand, Ton %: 5; Schluff % 5:; Sand %: 90 org. C. %: 0,8		BUA
	schluffiger Lehm, Ton %: 20; Schluff %: 32; Sand %: 48 org. C. %: 0,3-12,6		BUA
	Lehm; Ton %: 64; Schluff %: 31; Sand %: 5 org. C. %: 1,6		BUA
134	sandiger Lehm, Ton %: 6; Schluff % 34:; Sand %: 60 org. C. %: 1,11		BUA
1,61	sandiger Lehm; Ton %: 10; Schluff %: 44; Sand %: 46 org. C. %: 1,61		BUA
103	schluffiger Lehm, Ton %: 5; Schluff % 45:; Sand %: 50 org. C. %: 1,65		BUA
18	sandiger Lehm, Ton %: 7; Schluff %: 8; Sand %: 80 org. C. %: 2,41		BUA
12	torfiger Lehm, Ton %: 31; Schluff %: 8; Sand %: 16 org. C. %: 17,7		BUA

Weitere Daten siehe BUA-Bericht!

Ethylendibromid bindet etwas bis wenig an Boden aufgrund der angegebenen Koc-Werte. Gasförmiges Ethylendibromid wurde als Bodenentseuchungsmittel eingesetzt; in typischen Feldböden sind 99% des Produktes sorbiert.

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Die Verbindung ist im Boden persistent; weitere Angaben siehe 1.3.

1.3 Verhalten im Boden

Die Koc-Werte weisen auf eine sehr geringe bis geringe Sorption hin. Bei direktem Eintrag in den Boden, wie es als Nematizid passieren kann, können kleinere Anteile in den Mikroporen des Bodens festgehalten werden, so daß sie für Transportvorgänge sowie den Abbau nicht zugänglich sind, sondern persistent sind.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung wird nur noch in sehr geringen Mengen eingesetzt und gelangt, wenn überhaupt, über die Luft in die Umwelt. Es kann Auswaschung aus der Luft stattfinden, so dass die Hydro- und Geosphäre betroffen werden können. In der Geo- und Hydrosphäre ist der Stoff persistent.

1.4.1 Atmosphäre

Aufgrund der langen HWZ der atmosphärischen Transformation muss mit einer großräumigen Verteilung gerechnet werden. Dafür spricht auch das Vorkommen in der unteren Troposphärenschicht der Arktis und in der arktischen Stratosphäre. Beiträge zum Abbau der Ozonschicht.

1.4.2 Oberflächenwasser

In europäischen Oberflächengewässern, Grund- und Trinkwasser wurde die Verbindung nicht nachgewiesen, auch wenn die Verbindung nur langsam hydrolysierbar ist (HWZ im Bereich von Jahren). Allerdings liegen nur wenige Untersuchungen vor, so dass das Vorkommen in diesem Kompartiment nicht abschliessend beurteilt werden kann, jedoch nicht extrem wahrscheinlich sein sollte (aufgrund des gegenüber früheren Anwendungen extrem reduzierten Einsatzes).

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

siehe 1.4.2

1.4.4 Boden

Es liegen sehr wenige Untersuchungen vor, wobei die Verbindung nicht nachgewiesen werden konnte.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

Eine Arbeit von Frink et al. (1989) weist darauf hin, dass der Anteil des in den Boden eingetragenen 1,2-Dibromethans nicht für Pflanzen verfügbar ist. Aus Sicht des BUAs reicht die an Rettich durchgeführte Arbeit jedoch nicht aus, die mangelnde Bioverfügbarkeit hinreichend sicher abzuschätzen:

Feinsandiger Lehm, Applikation mit 8,2 g/m² (nominal 30 mg/kg); Aussaat 7 Tage nach Applikation bei einer Ausgangskonzentration von 3 mg/kg. 30 Tage nach Applikation verteilen sich die Konzentrationen wie folgt:

Boden:	800 µg/kg
Rettich-Wurzeln	2000 µg/kg
Schöblinge	800 µg/kg
Gras	100 µg/kg

120 Tage nach Applikation verteilen sich die Konzentrationen wie folgt:

Boden:	110 µg/kg
Rettich-Wurzeln	25 µg/kg
Schöblinge	30 µg/kg
Gras	10 µg/kg

Ende der Versuchsserie:

Boden:	100 µg/kg
Rettich-Wurzeln	? µg/kg
Schöblinge	12 µg/kg
Gras	1,6 µg/kg

Nächste Vegetationsperiode, 375-500 Tage nach Applikation: Boden enthält weiterhin 102 µg/kg; in gesätem Rettich oder Gras wird keine Verbindung gemessen.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. KH9275000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Mensch	LDLo	90	mg/kg			RTECS
oral	Ratte	LC50	108	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Ratte	LD50	300	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Ratte	LC50	14300	mg/m3	30 M		RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Eine Geoakkumulation von o-Dichlorbenzol in belebten Böden unter aeroben Bedingungen und mit hinreichend langer Feuchtphase ist aufgrund der nachgewiesenen Abbaubarkeit nicht zu erwarten.

Fazit:

Da die Verbindung keine ausreichende Bodenrelevanz aufweist, wird sie als nicht-prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration angesehen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, pharmazeutischen Produkten und Farbstoffen; zum Teil auch als Lösungsmittel eingesetzt.

1.2.1 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

bei 20 °C: 134 mg/l; 148 mg/l; 150 mg/l; 154 mg/l (BUA, 1990)

1.2.2 Dampfdruck:

1,40 hPa bei 20 °C (BUA, 1990)

1.2.3 logPow

3,43 bei 25 °C (BUA, 1990)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
316	toniger Lehm, 1,9 % Gehalt an org. Substanz oder org. Kohlenstoff		BUA, 1990
457	berechnet mit MCI-Modell, toniger Lehm, 1,9 % Gehalt an org. Substanz oder org. Kohlenstoff		BUA, 1990
344	Sediment		BUA, 1990
347	berechnet mit MCI-Modell; Sediment		BUA, 1990
268-2000	Aquifermaterialien; 0,01 – 0,156 % Gehalt an org. Substanz oder org. Kohlenstoff		BUA, 1990
4654	Aquifermaterial (90 % Sand, 8 % Silt, 2 % Ton); 2,6 % Gehalt an org. Substanz oder org. Kohlenstoff		BUA, 1990
390-1097	Verschiedene Aquifermaterialien; 0,02 – 0,2 % Gehalt an org. Substanz oder org. Kohlenstoff		BUA, 1990
3800-4050	Aquifermaterial (sandig), 0,02 % Gehalt an org. Substanz oder org. Kohlenstoff		BUA, 1990
		Gemäß der von Roy und Griffen (1985) vorgeschlagenen Klassifikation erweist sich o-Dichlorbenzol aufgrund der gemessenen Bodensorptionskoeffizienten als ein Stoff mittlerer Mobilität , während Roy und Griffin (1980) aufgrund des über die Löslichkeit und den n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten berechneten Wertes für den Bodensorptionskoeffizienten ($x = 898$) als gering mobil einstufen.	BUA, 1990

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Aussagen über HWZ in Böden liegen nicht vor. In Belebtschlammern jeglicher Art ist ein Bioabbau festzustellen, so dass auch im Boden von einer Abbaubarkeit ausgegangen werden kann.

1.3 Verhalten im Boden

Eine Geoakkumulation von o-Dichlorbenzol in belebten Böden unter aeroben Bedingungen und mit hinreichend langer Feuchtphase ist aufgrund der nachgewiesenen Abbaubarkeit nicht zu erwarten.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

"Aufgrund der physikochemischen Eigenschaften sind ein Übertritt aus dem Wasser in die Atmosphäre wie auch der umgekehrte Weg, d.h. ein Auswaschen aus der Atmosphäre mit dem Regen, möglich. Der Eintrag durch Abwasser bei der Herstellung, Verarbeitung und Verwendung betrug in der BRD im Jahre 1989 weniger als 1,9 t. Der Eintrag durch Abluft wurde auf ca. 14 t geschätzt. Zusätzliche, nicht quantifizierbare Einträge in die Umwelt erfolgen durch Metabolisierung von Lindan, durch biotischen oder abiotischen Abbau höherchlorierter Benzole und durch Verbrennungsprozesse chlorhaltiger organischer Materie." (BUA-Bericht)

1.4.1 Atmosphäre

Der Abbau erfolgt durch Reaktion mit photochemisch gebildeten Oh-Radikalen mit einer auf Basis einer gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechneten HWZ von 38 Tagen.

"Neben einem Eintrag beim industriellen Umgang mit o-Dichlorbenzol dürften Verbrennungsprozesse von chlorhaltiger organischer Materie Ursache für das Vorkommen in der Atmosphäre sein, ohne dass eine Quantifizierung dieser Quelle möglich ist, abgesehen von der Müllverbrennung, deren o-Dichlorbenzol-Ausstoß in der BRD sich auf 1,6-7,2 kg/a abschätzen lässt.

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Bochum, 1978	0,9-46 µg/m ³	in etwa der Hälfte der genommenen Proben
Hamburg u. Essen, 1987/1988	0,1 µg/m ³	Mittelwerte
Essen, 1987/88	0,07 – 0,18 µg/m ³	
Frankfurt/M.-Höchst 1988	<1µg/m ³ bis 15 µg/m ³ (98-Perzentil: 6,5 µg/m ³).	
Niederlande, 1980	Mittelwert von 0,37 µg/m ³	industrialisierte Region
Niederlande, 1980	Mittelwert 0,18 µg/m ³	ein mit Schadstoffen wenig belastetes Gebiet

In den USA wurden in den Jahren 1978 bis 1984 ähnliche Werte gefunden.

1.4.2 Oberflächenwasser

"In oberen Schichten von Oberflächengewässern kann zum einem ein Abbau von 1,2-Dichlorbenzol durch indirekte Photolyse erfolgen. Zum anderen ist im aquatischen Bereich ein anaerober Bioabbau durch adaptierte Mikroorganismen möglich.

Ein Abbau durch Hydrolyse ist unwahrscheinlich." (BUA-Bericht)

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Messstelle Düsseldorf, . Hälfte der siebziger Jahre	2-10 µg/l	Stichproben
Messstelle Düsseldorf, 1982-1985	90-Perzentil-Wert: Bereich von 1-06 µg/l	
ab 1986	< 0,5 µg/l	

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Nordamerika (USA, Kanada)	0,003 – 25 µg/l; in Einzelfällen 6800 µg/l	"Der Grund des Vorkommens war meist eine durch Mobilität in Böden begünstigte Kontamination mit Deponiesickerwässern von in der Nähe der Brunnen befindlichen Deponien für chemische Abfälle oder deren unsachgemäße Entsorgung."

1.4.4 Boden

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Rheinsediment, 1982/1983	227 µg/kg TS	
Rheinsediment, 1987/1988	54 µg/kg TS	
Große Seen	87 µg/kg	
pazifische Küste	800 µg/kg TS	in der Nähe von Einleitungszonen von Abwässern bis zu 800 µg/kg TS.

"In diesen Sedimenten kann 1,2-Dichlorbenzol über Jahrzehnte absorbiert gebunden bleiben; es wird jedoch bei Resuspension desorbiert und ist für benthale Organismen (Würmer, Schnecken, Seestern, Mückenlarven) bioverfügbar.

Zum Vorkommen in der Geosphäre liegen Untersuchungen in Böden vor, die durch Deponierung von Abfällen kontaminiert worden waren. Dabei wurden Konzentrationen bis zu 50 mg/kg gefunden." (BUA-Bericht).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Maisöl	bis zu 210 µg/kg	verschiedene Proben; in Maisöl höchste Konzentration Evtl. zurückzuführen auf den Gebrauch von Lindan, das u.a. zu 1,2-Dichlorbenzol metabolisiert wird.

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

In verschiedenen Pflanzen und Lebensmitteln kann o-Dichlorbenzol nachgewiesen werden (Maisöl, Tee, Mirabellen, Tomaten), was viele Autoren auf die Anwendung von Lindan zurückführen. Da dies in Europa inzwischen verboten ist, sollte dieser Belastungspfad nicht mehr relevant sein. In flüchtigen Aromastoffen einer Reihe von Lebensmitteln (Auberginen, Hafergrütze, trockene Hülsenfrüchte) konnte o-Dichlorbenzol ebenfalls nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert werden. Pflanzenschutzmittel konnten in diesen Fällen als indirekte Quelle ausgeschlossen werden. Bodenanalysen wurden je-

doch vorab nicht durchgeführt und es wurden keine Vorkehrungen zur Vermeidung von Immissionen aus der Luft getroffen, so dass dieser Belastungspfad nicht eliminiert ist.

Davies et al konnten 1988 die Verbindung in Blatt- und Wurzelgemüsen einschliesslich Kartoffeln sowie in Früchten bei einer Nachweisgrenze von 0,1 µg/kg (Feuchtgewicht) nicht nachweisen.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Informationen vor

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. CZ4500000)

4.1. Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	500	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	>10	g/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Ratte	LCLo	821	ppm	7H		RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Breites Anwendungsspektrum (Zwischenprodukt, Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, Ausräuchungsmittel bei Getreide). Primärabbauraten im Boden liegen bei 8 – 72 d. Nach Eintrag in Boden findet neben dem Abbau eine Verflüchtigung und ein Transport in tiefere Schichten statt. Die Verbindung wird erfolgreich zur Lokalisierung von Boden- und Grundwasserkontaminationen eingesetzt. Konzentrationen über Deponien (zum Teil geschlossene Industriedeponien, die als Bauland ausgewiesen waren) lagen im Bereich von 0,1 mg/m³ und sind damit identisch mit den globalen Konzentrationen. Gärten in der Nachbarschaft von stillgelegten Deponien könnten betroffen sein (gemessene Bodenkonzentrationen in der Nähe von Häusern: < 5000 – 10.000 mg/kg Boden)

Fazit:

Da die Belastung von Hausgärten nicht ausgeschlossen werden kann und ein relatives Transferpotential vorhanden ist, sollte die Verbindung in das weitere Ableitungsprocedere einbezogen werden. Es wird jedoch deutlich, daß zur Zeit keine zur Prüfwerteableitung ausreichende Datenbasis vorliegt, so daß auch die Schlußfolgerung gezogen werden kann, daß zunächst experimentelle Erhebungen zum Übergang Boden-Pflanze durchgeführt werden müssen, bevor ein Wert abgeleitet werden kann.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt in der chemischen Synthese (insbes. Vinylchlorid), Lösungsmittel; Desinfektions- / Pflanzenschutzmittel / Ausräucherungsmittel von Getreide; als Kraftstoffzusatz (verbleiter Kraftstoff) seit 1992 nicht mehr zugelassen

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

bei 20°C: 8,69 g/l; 8,49 g/l; 8,6 g/l; 8,7 g/l; 8,8 g/l (BUA, 1994)

1.2.2 Dampfdruck:

bei 20 °C: 85,3 hPa; 87,0 hPa; 81,3 hPa (BUA, 1994)

1.2.3 logPow

berechnet: 1,48 (BUA, 1994)

gemessen: 4,45 (BUA, 1994)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
220 l/kg	Modell		BUA, 1994
43	berechnet auf Basis der Was- serlöslichkeit		BUA, 1994
19-71	aus Literaturrecherche		BUA, 1994
K _{OM} von 19	schluffiger Lehm	nach Swann et al.: hohe Mobilität im Boden	BUA, 1994

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Die Verbindung ist durch methylophile Bakterien abbaubar. Werden Böden nicht (!) mit diesen Bakterienpopulationen angereichert, liegen die DT50-Werte für den Primärabbau zwischen 8 d (feinsandiger Boden aus 15-29 cm Tiefe) und 74 d (arider, kalkreicher, ungesättigter Boden). Unter anaeroben Bedingungen scheint der Stoff nicht oder nur sehr schwer abbaubar zu sein (alles: BUA-Bericht, 1994).

1.3 Verhalten im Boden

Aufgrund der Henry-Konstante und der relativ hohen Mobilität findet ein Austrag aus dem Boden vornehmlich durch Verflüchtigung und Migration in das Grundwasser statt. Die DT50-Werte für den Primärabbau liegen zwischen 8 d (feinsandiger Boden aus 15-29 cm Tiefe) und 74 d (arider, kalkreicher, ungesättigter Boden). Unter anaeroben Bedingungen scheint der Stoff nicht oder nur sehr schwer abbaubar zu sein (alles: BUA-Bericht, 1994)

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Einträge in die Umwelt, insbesondere in die Atmosphäre und (etwas weniger) in die Hydrosphäre, finden bei der Produktion, Verarbeitung und Anwendung statt. Die Verbindung kann zu den POPs gezählt werden (Transport über weite Entfernungen, HWZ des photooxidativen Abbaus bei etwa 1 Monat), wobei jedoch zwischen Nord- ($0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und Südhemisphäre ($0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$), Stadt und Land signifikante Unterschiede zu verzeichnen sind. Die globale Konzentration lag 1983 bei $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sollte jedoch inzwischen aufgrund beispielsweise des Verbotes der Anwendung in Kraftstoff zurückgegangen sein.

1.4.1 Atmosphäre

Typische Gehalte in Industriegebieten liegen zwischen $21 - 37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (BUA-Bericht, 1994). In Reinluftgebieten liegen die Konzentrationen etwa bei $70 - 80 \text{ ng}/\text{m}^3$.

1.4.2 Oberflächenwasser

EU-weite Erhebungen (1993-97, COMMPS-Studie) mit insgesamt 10128 Messungen an 546 Probenahmestellen ergaben in AU, D, E, F, GB, GR, NL insgesamt 1472 positive Befunde mit einem Median von $0,8 \mu\text{g}/\text{l}$.

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Grundwasser:

In den meisten Grundwasserproben in Deutschland lag die Konzentration (1983-1985) unterhalb der Bestimmungsgrenze von $0,2 \mu\text{g}/\text{l}$. Dies deckt sich mit Aussagen aus USA, wo in ca. 8% aller Fälle die Konzentrationen diese Bestimmungsgrenze überschritten. Liegen die Brunnen jedoch im Einzugsbereich von kontaminierten/ehemals kontaminierten Flächen oder genutzten Produktionsstätten, so können Konzentrationen von $100 - 1.750.000 \mu\text{g}/\text{l}$ gemessen werden (BUA-Bericht, 1994, Zahlen für Deutschland und USA) je nach Art des Grundwasserleiters und möglicher Sperrschichten.

Konzentrationen im Trinkwasser:

In USA enthielt aufbereitetes Oberflächengewässer Konzentrationen in Bereichen von $1 - 5 \mu\text{g}/\text{l}$ (7,7% positive Befunde); aufbereitetes Grundwasser enthielt etwa $0,2 \mu\text{g}/\text{l}$ (4% positive Befunde).

1.4.4 Boden

Nach Eintrag in/auf den Boden findet eine Verflüchtigung sowie ein Transport in die tieferen Bodenschichten und in das Grundwasser statt. "Bodenluftuntersuchungen" ($0,5 - 1,5 \text{ m}$ Höhe über dem Boden) werden erfolgreich zur Lokalisierung von Boden- und Grundwasserkontaminationen sowie zur Analyse von Deponiegas und Luft über Mülldeponien eingesetzt. Beispiele für Konzentrationen über Deponien (zum Teil geschlossene Industriedeponien und als Bauland ausgewiesen) lagen im Bereich von $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und sind damit identisch mit den globalen Konzentrationen. Im Deponiekörper selbst werden Konzentrationen im Bereich von $20 - 240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gefunden.

Über stillgelegten Deponien in Finnland (Deponierung von Metallschlämmen und Lösungsmittelabfällen) wurden Konzentrationen von $200 - 950 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen. Untersuchte Bodenproben in der Nähe von Häusern und Garagen ergaben Gehalte von $11.000 - < 5000 \mu\text{g}/\text{kg}$; der Boden einer Mülldeponie enthielt $30.000 \mu\text{g}/\text{kg}$ (Untersuchungen 1985 in NL, BUA-Bericht, 1994).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

Es liegen keine Angaben zur Pflanzenaufnahme vor. Jedoch weisen Befunde in aquatischen Organismen (Süßwasser und marine Organismen) darauf hin, dass es zu Anreicherungen kommen kann.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Angaben vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: KI0525000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Mesch	TDLo	428	mg/kg			RTECS
oral	Ratte	LD50	670	mg/kg		unlistd	RTECS
oral	Mann	TDLo	892	mg/kg			RTECS
oral	Mann	LDLo	714	mg/kg			RTECS
oral	Mensch	LDLo	286	mg/kg			RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Dermal	Kaninchen	LD50	2800	mg/kg			RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Mann	TCLo	4000	ppm/1H			RTECS
inhalativ	Ratte	LC50	1000	ppm	7 H		RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

1,2-Dichlorethylen kann über Abfallströme während der Produktion und Nutzung in die Umwelt gelangen. Es liegt unter anaeroben Bedingungen in Deponien, Aquifers und Sedimenten vor. Das nachgewiesene Produkt kann auch ein Abbauprodukt der reduzierenden Dehalogenierung von Tri- und Tetrachlorethylen sein. Die cis-Verbindung ist das häufiger auftretende Isomer, auch wenn es vielfach irrtümlich als trans-Isomer bezeichnet wird. Das trans-Isomere ist ein prioritärer Stoff, auf den hin in der Regel analysiert wird.

Fazit:

Die Verbindung wird nicht mit für eine Bearbeitung im Rahmen dieses Vorhabens ausreichende Sicherheit im Boden nachgewiesen. Sie wird von daher nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration angesehen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Lösungsmittel für Fette, Phenole und Kampher sowie natürliche Gummis. Kühlmittel in Kühlanlagen. Tieftemperatur-Lösungsmittel, Speziallösungs- und Extraktionsmittel (Beispiel: empfindliche Stoffe wie etherische Öle und Koffein).

Auch wenn die Anwendung vielfältig ist, ist der mengenmässige Einsatz gering, da die beiden Isomere leicht entflammbar sind.

Die Verbindung wird desweiteren als Nebenprodukt bei der Herstellung verschiedener organischer Produkte erhalten; sie ist auch Rohstoff zur Herstellug von Tri- und Perchlorethylen.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

3,5 g/l (cis-Form)

6,3 g/l(trans-Form)

1.2.2 Dampfdruck:

324 torr bei 25°C

1.2.3 logPow

1,98 1,86 (cis-Form), 2,06 (trans-Form) (Hansch et al., Kowin)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
36-49	berechnet	Die Verbindung sollte nicht in signifikanter Form an Boden oder Sediment sorbieren	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Bioabbau sollte stattfinden, wenn auch verhältnismäßig langsam.

1.3 Verhalten im Boden

Falls 1,2-Dichlorethylen auf den Boden gelangt, sollte es schnell evaporieren, jedoch nur sehr langsam in tiefere Bodenschichten versickern.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1,2-Dichlorethylen kann über Abfallströme während der Produktion und Nutzung in die Umwelt gelangen. Es liegt unter anaeroben Bedingungen in Deponien, Aquifers und Sedimenten vor. Das nachgewiesene Produkt kann auch ein Abbauprodukt der reduzierenden Dehalogenierung von Tri- und Tetrachlorethylen sein. Die cis-Verbindung ist das häufiger auftretende Isomer, auch wenn es vielfach irrtümlich als trans-Isomer bezeichnet wird. Das trans-Isomere ist ein prioritärer Stoff, auf den hin in der Regel analysiert wird.

1.4.1 Atmosphäre

In der Atmosphäre reagieren beide Isomere mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen (HWZ: 8 und 3,6 d): es kann weiterhin durch Regen ausgewaschen werden. Da es in der Atmosphäre relativ stabil ist, kann es verhältnismäßig weit von den Quellen transportiert werden.

Probenahme	Konzentration	weitere Details	Quelle
Zwei Probenahmestellen in USA	kein cis-1,2-Dichlorethylen nachgewiesen	Abgelegenes Gebiet	HSDB
USA (669 Probenahmen)	68 ppt (Median), 3500 ppt Maximum (cis-Isomer)	Städtisches Gebiet	HSDB
USA (101 Probenahmen)	300 ppt (Median), 6700 ppt Maximum (cis Isomer)		HSDB

1.4.2 Oberflächenwasser

Falls die Verbindung in Oberflächengewässer gelangt, sollte ein großer Anteil durch Verflüchtigung (HWZ 3 h in einem Modell-Fluss) eliminiert werden. Bioabbau, Sorption an Sediment und Bioakkumulation sollten keine nennenswerte Rolle spielen.

Probenahme	Konzentration	weitere Details	Quelle
6% der 1144 Meßstationen (USEPA STORET Datenbank)	< 5 ppb (Median)		HSDB
Österreich Regenwasser nach einem Regenereignis in L.A.	Keine > BG 230 ng/l	6 Meßstationen. 59 Messungen	COMMPS HSDB

1.4.3 Grund- und Trinkwasser

Probenahme	Konzentration	weitere Details
USA	Median: 1,1 ppb	1982, 16 Trinkwasserbrunnen (aus 466), Bestimmungsgrenze: 0,2 ppb
Kanada	Höchster Wert: 32 ppb	Zwischen 1 und 6 Wasserwerke zeigten positive Befunde in ihrem aufbereitetem Trinkwasser
Massachusetts, New York Nicht bekannt	91, 294 und 323 ppb 138 ppb (Grundwasser)	2 kontaminierte Trinkwasserbrunnen 1 Meile entfernt von einer stillgelegten Industrie-Deponie
Connecticut	30 und 2,7 ppb (vor Ort) n.d. und 4,3 ppb in 80 m Tiefe	Wiedergewinnungsanlage von Lösungsmitteln

1.4.4 Boden

Probenahme	Konzentration	weitere Details
USA	Mittelwert: < 5 ppb	4% von 361 Meßstationen des USEPA STORENET hatten nachweisbare Mengen
Los Angeles	< 0.5 ppb (dry weight) of 1,2-dichloroethylene	Oberflächliches Sediment, 6 km nordwestlich von der L.A. Kläranlage in einer Tiefe von 60 m

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Informationen vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Informationen vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. KV9360000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Bemerkung	Quelle
Intraperitoneal	Maus	LD50	2	g/kg	unlistd	RTECS
Oral	Ratte	LD50	770	mg/kg	unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Keine Herstellung in Deutschland, jedoch wurde (wird?) die Verbindung als Lösungsmittel, Fleckenentferner auf Textilien, Scheuermittelbestandteil, Metallreiniger, Galvanisierungsmittel eingesetzt; Einsatz als Nematizid ist in D seit 1994 verboten, jedoch in anderen EU-Mitgliedsstaaten noch zugelassen. Bei Einsatz als Nematizid konnte die Verbindung selbstverständlich im Boden und in Nahrungsmitteln nachgewiesen werden; jedoch ist dieser Eintragspfad nicht mehr relevant. Angaben zur Konzentration im Boden beruhend auf den anderen Verwendungszwecken liegen im BUA-Bericht (Stand 1994) nicht vor.

Fazit:

Im Rahmen des Vorhabens sollte zunächst die Möglichkeit des Eintrags in den Boden beruhend auf heute in D stattfindenden Verwendungen nachgewiesen werden / plausibel gemacht werden. Desweiteren ist anhand eines verfeinerten Experten-Modells und/oder Literaturrecherchen die mögliche Pflanzenaufnahme zu überprüfen. Erweisen sich Boden- und Pflanzenbelastung als nicht relevant, sollten weder experimentelle Erhebungen stattfinden noch ein Prüfwert abgeleitet werden.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Keine gezielte Herstellung in Deutschland, jedoch Anfall als Nebenprodukt. 1,2-DCP wurde als Lösungsmittel, Fleckenfänger auf Textilien, Scheuermittelbestandteil, Metallreiniger und Galvanisierungsmittel genutzt. In der Literatur werden weiterhin die Anwendungen als Scavenger, Flamm- schutzmittel und Imprägnierungsmittel beschrieben. Der Einsatz als Nematizid (DD, Vidden D, Di-Trapex) ist seit 1994 in D verboten; innerhalb der EU gab es in 1993 Zulassungen in UK, F und I (ECPA, 1994).

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

bei 20 °C: 2,5 g/l; 2,7 g/l; 2,8 g/l (BUA, 1994)

1.2.2 Dampfdruck:

bei 20 °C: 51,0 hPa; 51,7 hPa; 52,7 hPa; 53,2 hPa; 56,0 hPa; (BUA, 1994)

1.2.3 logPow

berechnet: 1,99 – 2,16 (BUA, 1994)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
288 - 414	berechnet nach Kenaga und Goring: $\log K_{OC} = 1,377 + 0,544 (\log P_{OW})$		BUA, 1994
59	nach Kenaga und Goring mit einer Wasserlöslichkeit bei 2,5 g/l bei 20°C: $\log K_{OC} = 3,64 - 0,55 (\log WS)$		BUA, 1994
51	berechnet nach der Formel: $K_{OC} = 0,48 \times P_{OW}$		BUA, 1994
$K_d = 0,56 \pm 0,05$ l/kg nach 24 h; $K_d = 0,67 \pm 0,17$ l/kg nach 72 h	für einen feinsandigen Lehm		BUA, 1994

Aus den vorliegenden Abschätzungen und experimentellen Untersuchungen ergibt sich nach Blume einer sehr geringe bis hohe Bodensorption. Nach den Kriterien von Swann et al. (1983) entspricht dies einer hohen bis geringen Mobilität von 1,-DCP in Böden. Nach Untersuchungen von Pignatello (1990a und 1990b) ist bei geringer Einwirkzeit mit einer sehr geringen Bodensorption zu rechnen, aber auch mit einer mit der Zeit nur sehr langsam desorbierbaren 1,2-DCP-Menge in der Größenordnung von einigen Prozenten der gesamten sorbierten Menge (BUA, 1994)

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Aus verschiedenen Untersuchungen wird geschlossen, dass die Verbindung im Boden nicht abbaubar ist, und dass Konzentrationsänderungen nur durch Ausgasen der Substanz verursacht werden.

1.3 Verhalten im Boden

Nach Eintrag auf den Boden volatilisiert der Hauptanteil der Verbindung sehr schnell. Ein kleiner Anteil leucht leicht in das Grundwasser, insbesondere bei sandigen Böden, bei denen kein Hinweis auf einen Bioabbau vorliegt. In mittleren lehmigen Böden scheint in geschlossenen Gefäßen innerhalb von etwa 20 Wochen ein geringer Bioabbau stattzufinden (?). Unter Freilandbedingungen verflüchtigen > 99% innerhalb von 10 Tagen. Bei seiner Verwendung als Nematizid wird die Substanz in die Wurzelzone injiziert.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1.4.1 Atmosphäre

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Hamburg	0,9 – 1,6 µg/m ³	1986-87; in der Umgebung von Industriebetrieben
Umgebungsluft, div. Standorte, D	0,85 – 3,1 µg/m ³	1983 – 86
Deutschland	1 – 198 µg/m ³	Bodenluft über alter, ungeordneter Deponie auf dem Gebiet einer ehemaligen Ziegelei; wurde nach Stilllegung mit Bauschutt und Bodenaushub verfüllt und z.T. bebaut.

1.4.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Seen und Stauseen, USA, Kanada	0,21 – 0,44 µg/l	5 aus 82, die anderen waren kleiner Bestimmungsgrenze
IKSR	< NG – 3 µg/l	1979 – 92, abnehmende Tendenz

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Deutschland	> 0,05 – 5,1 µg/l	in flachgründigen Brunnen in landwirtschaftlich genutzter Region, 1985
Schleswig-Holstein	> Grenzwert – 1,05 µg/l	Verschiedene Wasserwerke in Schleswig-Holstein, 1990-92
Diverse	< NG – 45 µg/l	Diverse Untersuchungen in Europa und USA, landwirtschaftlich genutzte Flächen sowie unter Deponien

1.4.4 Boden

Nach Einsatz als Nematizid kann die Verbindung selbstverständlich im Boden nachgewiesen werden. Der Hauptanteil verflüchtigt, ein kleiner Anteil versickert. Es gibt eine Reihe von Laboruntersuchungen, die das Fate im Boden untersuchen (siehe BUA-Bericht, 1994, S. 55ff). Da die Verbindung in D als Nematizid seit 1994 verboten ist, ist dieser Eintragspfad nicht mehr von Relevanz, jedoch können die Untersuchungen gut genutzt werden für den Fall, dass 1,2-DCP als prioritär zur Ableitung des Transfer-Prüfwertes identifiziert wird.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring mit begleitender Boden- oder Luftanalytik)

Applikation als Nematizid:

Aufnahme in Kartoffelknollen, übliche Aufwandmenge, nach 5 Monaten befanden sich im Boden 5-10% der eingesetzten Radioaktivität, die Kartoffeln wurden ausgelegt und weitere 4 Monate später geerntet. Bei Ernte betrug die Radioaktivität 5% der im Boden applizierten Menge, in den Kartoffelknollen wurden 0,007 mg/kg gemessen (Roberts & Stoydin, Pestic. Sci. 7, 325-335 (1976)).

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

1,2-DCP konnte in Fruchtsäften, fruchthaltigen Getränken, mehlhaltigen Lebensmitteln, Tee, Kaffee und Gewürzen in Konzentrationen von 8,4 – 103 µg/kg nachgewiesen werden (BUA-Bericht, 1994).

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften RTECS-Nr. TX9625000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	1947	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	8750	ul/kg		unlistd	5RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LC50	14	g/m3	8H	unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Eine gewisse Bodenrelevanz des Stoffes ist aufgrund geringer Bioabbaubarkeit im Boden nicht auszuschließen. Eine hohe Versickerungsneigung in das Grundwasser sollte aufgrund der physikochemischen Eigenschaften nicht vorliegen.

Fazit:

Insgesamt sind Umfang, Eindeutigkeit und Verlässlichkeit der vorliegenden Informationen jedoch nicht ausreichend, um die Substanz als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration heranzuziehen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Die Verbindung wird in Europa ausschließlich als Zwischenprodukt für organische Synthesen eingesetzt.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

21 mg/l bei 20 °C (BUA, 1988)

1.2.2 Dampfdruck:

bei 25 °C: 0,32 hPa; 0,2 hPa (BUA, 1988)

1.2.3 logPow

gemessen: 4,02; 4,15; 4,31; 4,49; 4,60; 4,63 (BUA, 1988)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
2,8	Boden, gemessen		HSDB
3,2	Boden, gemessen		HSDB
3,6	Sediment (Ise Bay, Japan), gemessen		HSDB
4,5	Sediment (See Ketelmeer, Niederlande), gemessen		HSDB
		geringe Mobilität in Böden	HSDB

1.3 Verhalten im Boden

Aufgrund des hohen Koc-Wertes ($\log K_{oc} = 2,8 - 3,2$) kann von einer mittleren bis niedrigen Mobilität im Boden ausgegangen werden. Verflüchtigung von feuchten Böden wird erwartet (Henry-Konstante = $1,9 \times 10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$), während bei trockenen Böden nicht von einer Volatilisierung ausgegangen werden kann. Der Bioabbau scheint langsam zu erfolgen mit HWZ von mehreren Wochen bis Monaten.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung kann über die Abluft oder das Abwasser bei Produktion in die Umwelt gelangen. Ein diffuser Eintrag kann desweiteren beim Verbrennungsprozess organischer Materie oder auch beim Betreiben von Müllverbrennungsanlagen stattfinden.

1.4.1 Atmosphäre

1,3,5-Trichlorbenzol wird in der Atmosphäre photochemisch durch Reaktion mit Hydroxylradikalen abgebaut, wobei die geschätzte HWZ bei 28 d liegt.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Bochum und Umgebung	0,5 µg/m ³	1981; keine weiteren Messungen vorliegend

1.4.2 Oberflächenwasser

In der Hydrosphäre wurden in den 70er und 80er Jahren umfangreiche Messungen durchgeführt, wobei die Konzentrationen in Bereichen zwischen < Bestimmungsgrenze – 0,08 µg/l liegen. Die Tendenz ist zurückgehend

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Im Trinkwasser wurde keine Substanz nachgewiesen.

1.4.4 Boden

In Klärschlämmen sind Chlorbenzole ubiquitär anzutreffen, dabei vermutlich auch 1,3,5-Trichlorbenzol.

Erde, mit der 1953 der seit etwa 1920 als Deponie für Hausmüll und Industriemüll dienende Love Canal abgedeckt wurde, wurde in 1978 untersucht und enthielt neben anderen Chlorbenzolen auch 1,3,5-Trichlorbenzol in Konzentrationen von 22 mg/kg. Ähnliche Kontaminationen wurden auch in und um eine Deponie in Holland beobachtet.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Informationen vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Informationen vor.

4. Wirkeigenschaften RTECS-Nr. DC2100100)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	800	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LC	> 9300	mg/m3		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Mesitylen hat eine niedrige Mobilität im Boden. Verflüchtigung sollte sowohl von feuchten als auch von trockenen Böden erfolgen, wie die Henry-Konstante bzw. der Dampfdruck angeben. Mesitylen ist bioabbaubar; kontaminierte Flächen können biologisch saniert werden mit einem nennenswerten Abbau innerhalb von 6 Monaten.

Fazit:

Aufgrund der relativ geringen Boden- und Pflanzenrelevanz sollte die Verbindung nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration herangezogen werden.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Anwendung als Chemieprodukt, zum Beispiel bei der Polymerisation (Polyethylen, halogenierte Polymere), als Antioxidans, Zwischenprodukt, Extraktionsmittel, Lösungsmittel, Weichmacher und Komponente in Pflanzenschutzmitteln, Riechstoffen und Pharmaka.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

20 mg/l bei 20 °C (BUA, 1990)

1.2.2 Dampfdruck:

2,48 hPa bei 20 °C (BUA, 1990)

1.2.3 logPow

3,42; 3,84; 4,13

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
660	Boden: 0,15 % org. Kohlenstoff)		HSDB
		geringe Mobilität im Boden	HSDB

1.3 Verhalten im Boden

Mesitylen hat eine niedrige Mobilität im Boden. Verflüchtigung sollte sowohl von feuchten als auch von trockenen Böden erfolgen, wie die Henry-Konstante bzw. der Dampfdruck angeben. Mesitylen ist bioabbaubar; kontaminierte Flächen können biologisch saniert werden mit einem nennenswerten Abbau innerhalb von 6 Monaten.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Mesitylen kann aufgrund seiner verschiedenartigen Anwendungsbereiche über verschiedene Abfallströme sowie – bei als Anwendung als Pflanzenschutzmittel – direkt in die Umwelt gelangen. Neben den oben angegebenen Anwendungen kann es durch gasbetriebene Fahrzeuge sowie Kohlekraftwerke in die Atmosphäre eingetragen werden.

1.4.1 Atmosphäre

Mesitylen reagiert in der Atmosphäre mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen mit einer geschätzten HWZ von 7 h, sowie mit Nitrat mit einer geschätzten HWZ von 10-67 d.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Ländliche Umgebung, D	0,1 mg/m ³ (Mittelwert)	Feldberg, 1874
Städtische Umgebung	0,7 – 29 µg/m ³	1974
Industriebetriebe	0,6 – 4900 µg/m ³	1978 - 86

1.4.2 Oberflächenwasser

Die Verbindung verflüchtigt sich von Wasseroberflächen mit einer geschätzten HWZ von 3 h für Fließgewässer und 4 d für stehende Gewässer (keine Adsorption berücksichtigt). Adsorption an Sediment und suspendierte Partikel kann den Prozess verlangsamen; dementsprechend ist eine experimentelle HWZ für die Verflüchtigung aus einem See mit 122 h gemessen worden.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Kanal zu einem Bodenseehafen	7 – 267 ng/l	1988, flüchtige Emissionsprodukte von Motorbooten
	< NG (50 ng/l)	Orientierende Untersuchungen in Bayern (1983)

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Art des Lebensmittels	Konzentration	Weitere Details
Margarine	13,1 ppb	

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: OX6825000)

4.1 Inhalative Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Ratte	LC50	24	g/m3	4H	unlistd	RTECS
inhalativ	Mensch	TCLo	10	ppm			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Die Verbindung enthält keine leicht hydrolysierbaren funktionellen Gruppen, so daß dieser Weg kein Eliminierungspfad im Boden ist. Sorption an Lehm und Sediment kann über die Nitrogruppe stattfinden, was insbesondere bei Böden mit geringem organischen Kohlenstoffanteil ausgeprägt ist. Die HWZ für Bioabbau ist größer als 4 Wochen, so daß 1,3-Chlornitrobenzol als persistent im Boden angesehen werden kann. Eine Wanderung in tieferen Bodenschichten erfolgt aufgrund des K_{oc} -Wertes, der zwischen 300 und 500 liegt, ebenfalls langsam, ist aber nicht auszuschließen.

Fazit:

Eine gewisse Bodenrelevanz des Stoffes ist aufgrund geringer Bioabbaubarkeit im Boden nicht auszuschließen. Dasselbe gilt für die Versickerungsneigung in das Grundwasser. Insgesamt sind Umfang, Eindeutigkeit und Verlässlichkeit der vorliegenden Informationen jedoch nicht ausreichend, um die Verbindung als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration heranzuziehen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie, kein Endprodukt; desweiteren Export

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

390 mg/l bei 20 °C (BUA, 1988)

1.2.2 Dampfdruck:

$1,11 \times 10^{-2}$ hPa bei 20 °C (BUA, 1988)

1.2.3 logPow

berechnet: 2,60 (BUA, 1988)

gemessen: 2,46 (BUA, 1988)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
500	berechnet		HSDB
310	berechnet (über QSAR, Konnektivitätsindizes)		HSDB
		mobil im Boden	HSDB

Sorption von m-Chlornitrobenzol in Sedimenten an die ton-Matrix kann möglich sein, da die NO₂-Gruppe die Sorption an feste Mineraloberflächen an Stelle mit geringem organischen Kohlenstoff wesentlich beschleunigt.

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Geschätzt grösser als 4 Wochen, es liegen keine Messergebnisse vor. In einem 5-tägigen BSB-Test war die Verbindung nach Adaptation der Organismen nicht abbaubar.

1.3 Verhalten im Boden

Die Verbindung enthält keine leicht hydrolysierbaren funktionellen Gruppen, so daß dieser Weg kein Eliminierungspfad im Boden ist. Sorption an Lehm und Sediment kann über die Nitrogruppe stattfinden, was insbesondere bei Böden mit geringem organischen Kohlenstoffanteil ausgeprägt ist. Die HWZ für Bioabbau ist größer als 4 Wochen, so dass 1,3-Chlornitrobenzol als persistent im Boden angesehen werden kann. Eine Wanderung in tieferen Bodenschichten erfolgt aufgrund des K_{oc}-Wertes, der zwischen 300 und 500 liegt, ebenfalls langsam, ist aber nicht auszuschließen.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1,3-Chlornitrobenzol wird in der Atmosphäre durch Reaktion von Chlorbenzolen mit Stickoxiden gebildet sowie als Nebenprodukt bei der Herstellung von o- und p-Chlornitrobenzol. m-Chlornitrobenzol kann bei der Chlorierung von Trinkwasser und Klärausläufen gebildet werden, falls Nitrobenzol vorhanden ist. In der Umwelt ist die Verbindung persistent; sie wird weder hydrolytisch noch biologisch leicht abgebaut. Die Hauptmenge wird sich in die Atmosphäre verteilen, wo sie mit einer

geschätzten HWZ von 133 d durch die Reaktion mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen abgebaut wird.

1.4.1 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Elbe	0,02-0,2 µg/l	HSDB, keine Jahresangaben
Bormida, Italien	0,002-0,19 µg/l	HSDB, keine Jahresangaben
Rhein	< 0,1 – 1,2 µg/l	BUA, 1985 gemessen
Rhein	3 µg/l	HSDB, keine Jahresangaben

1.4.2 Grund- und Trinkwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Trinkwasser in USA	Nachgewiesen, jedoch liegen keine Informationen zu Konzentrationen vor.	1976, 1980

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Informationen vor

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften RTECS-Nr.: CZ0940000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	420	mg/kg		unlistd	RTECS
oral	Maus	LD50	380	mg/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Bei Untersuchungen an Sickerwässern der Mülldeponie Georgswerder (Hamburg), wurden im Sickeröl 37-420 g/l und im Sickerwasser Gehalte von n.n.-34 g/l Dichlorbenzole nachgewiesen.

Weitere Bestimmungen sind nicht bekannt.

1,3-Dichlorbenzol kann als Metabolit von Pflanzenschutzmitteln auftreten. Z.B. kann ¹⁴C-Lindan sehr langsam u.a. zu 1,3-Dichlorbenzol metabolisiert werden. (BUA, 1987)

Zur Akkumulation in Pflanzen liegen keine Hinweise vor.

Fazit:

Die vorliegenden Hinweise reichen nicht aus, um die Verbindung als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration einzustufen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Anwendung in Deutschland ausschließlich als Zwischenprodukt, zur Synthese von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, von Arzneimitteln und auch von Farbstoffen.
In den USA auch als Desinfektionsmittel und als Insektizid.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

0,111 g/l bei 20 °C (BUA, 1987)

1.2.2 Dampfdruck:

1,88 hPa bei 20 °C (BUA, 1987)

1.2.3 logPow

3,60 (BUA, 1987)
berechnet: 3,56, 3,44 (BUA, 1987)
gemessen: 3,44 (BUA, 1987)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
300	schluffiger Lehm		HSDB
3,5 (log K _{OC})	Sediment; Ise Bay, Japan		HSDB
4,7 (log K _{OC})	Sediment, Lake Ketelmeer, Niederlande		HSDB
		geringe Mobilität	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Abbau in Boden ist möglich und führt zu Chlorphenolen. Eine Aussage über die Geschwindigkeitskonstante respektive HWZ ist nicht gemacht. Dasselbe gilt für den biologischen Abbau in wässrigen Systemen.

1.3 Verhalten im Boden

Aufgrund des relativ hohen Koc-Wertes und einer nicht exakt bekannten Abbaubarkeit ist mit einer Anreicherung im Boden zu rechnen. Der Stoff ist in der MITI-Liste als ein Stoff aufgeführt, der kein oder nur ein geringes Akkumulationspotential in Organismen besitzt.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1.4.1 Atmosphäre

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Los Angeles	46,3 ± 59,5 ng/m ³	1979
Phoenix	52,3 ± 35,5 ng/m ³	1979
Oakland	39,1 ± 17,4 ng/m ³	1979
Kin Buc	n.n. ± 38,78 ng/m ³	1976/78 Deponie; Edison, NJ.
Baton Rouge	n.n. ± 102 ng/m ³	1977
Houston	n.n. ± 86 ng/m ³	1977
Verschiedene Orte in NJ	n.n. – 3392 ng/m ³	1978
38 Orte	571 ng/m ³	1982 (Brodzinsky und Singh)
ländliche Gegend	40 ng/m ³	1982 (Brodzinsky und Singh)
Stadtgebiet	499 ng/m ³	1982 (Brodzinsky und Singh)
Produktionstätten	902 ng/m ³	1982 (Brodzinsky und Singh)
Wohnraum	0,6 µg/m ³	Niederlande 1983
Außenluft	0,6 µg/m ³	Niederlande 1983
Wohnraum max.	9,1 µg/m ³	Niederlande 1983
Delft/Vlaardingen (hoch belastet) und Insel Terschelling (niedrig belastet)	im Mittel: 0,18 – 0,37 µg/m ³ max: 2,0 – 7,44 µg/m ³	Dichlorbenzole (als Summe der drei Isomere), 1980

1.4.2 Oberflächenwasser

Die Verbindung wird in 4 EU-Mitgliedsstaaten überwacht mit 93 Meßstellen und 1329 Messungen in der Zeit 1994-97. Davon sind 74 Proben positiv mit einer mittleren Konzentration (arith. Mittelwert) von 1,19 µg/l.

1.4.3 Boden

Bei Untersuchungen an Sickerwässern der Mülldeponie Georgswerder (Hamburg), wurden im Sickeröl 37-420 g/l und im Sickerwasser Gehalte von n.n.-34 g/l Dichlorbenzole nachgewiesen.

Weitere Bestimmungen sind nicht bekannt.

1,3-Dichlorbenzol kann als Metabolit von Pflanzenschutzmitteln auftreten. Z.B. kann ¹⁴C-Lindan sehr langsam u.a. zu 1,3-Dichlorbenzol metabolisiert werden. (BUA, 1987)

Im Sediment wurde 1,3-Dichlorbenzol mit einer mittleren Konzentration von 21,58 µg/kg (arith. Mittelwert) nachgewiesen (COMMPS-Studie, EU-weite Untersuchung, 33 Meßstellen, 364 Messungen, 211 positive Befunde).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Angaben vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Informationen vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. CZ4499000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Intraperitoneal	Maus	LD50	1062	mg/kg		unlistd	RTECS

Keine weiteren Daten zur akuten Toxizität vorhanden.

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Bei Eintrag in den Boden erweist sich die Substanz als resistent gegenüber Oxidation, Hydrolyse und Bioabbau. Eine biotische Reduktion unter aeroben Bedingungen ist jedoch nicht auszuschliessen und sollte beispielsweise zu p-Chloranilin sowie weiteren Metaboliten führen. Versickerung könnte signifikant sein, da die Substanz als relativ mobil eingestuft wird. Verflüchtigung von feuchten Böden spielt eine Rolle und ist stärker ausgeprägt als die Verdampfung von trockenen Bodenoberflächen.

Fazit:

Eine gewisse Bodenrelevanz des Stoffes ist aufgrund geringer Bioabbaubarkeit im Boden nicht auszuschließen. Dasselbe gilt für die Versickerungsneigung in das Grundwasser. Insgesamt sind Umfang, Eindeutigkeit und Verlässlichkeit der vorliegenden Informationen jedoch nicht ausreichend, um 1,4-Chlornitrobenzol prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration heranzuziehen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt, Produkt bei der chemischen Synthese, kein Endprodukt

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

453 mg/l bei 20 °C (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

0.094 mm Hg at 20 deg C (HSDB)

1.2.3 logPow

gemessen: 2,39 (KOWIN)

berechnet: 2,46 (KOWIN)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
476-151	berechnet mit einem log P _{OW} von 2,39; WS=453 mg/l bei 20 °C	mäßig mobil im Boden	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Auch wenn die Substanz grundsätzlich durch Reduktion biologisch abbaubar ist, kann doch von Persistenz ausgegangen werden, da die HWZ vermutlich größer als 90 d ist. Exakte Daten zur HWZ liegen jedoch nicht vor.

1.3 Verhalten im Boden

Bei Eintrag in den Boden erweist sich die Substanz als resistent gegenüber Oxidation, Hydrolyse und Bioabbau. Eine biotische Reduktion unter aeroben Bedingungen ist jedoch nicht auszuschliessen und sollte beispielsweise zu p-Chloranilin sowie weiteren Metaboliten führen. Versickerung könnte signifikant sein, da die Substanz als relativ mobil eingestuft wird. Verflüchtigung von feuchten Böden spielt eine Rolle und ist stärker ausgeprägt als die Verdampfung von trockenen Bodenoberflächen.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung kann bei der Herstellung und Nutzung in der chemischen Industrie sowie bei Transport und Lagerung in die Umwelt gelangen.

1.4.1 Atmosphäre

Es wird erwartet, dass die Verbindung in der Atmosphäre mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen reagiert mit einer geschätzten HWZ von 2 d. Desweiteren liegt ein Potential zur Photolyse in der Atmosphäre vor.

Informationen zu Konzentrationen liegen nicht vor.

1.4.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Rhein	0,1 µg/l	1977-1982
Rhein	< 0,1 – 0,15 µg/l	1985
Rhein	0,3 µg/l	Vor Uferfiltration
Rhein	< 0,01 µg/l	Uferfiltrat

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Abwasser	1,5-1,8 mg/l	Es wird angenommen, dass geringe Teile der Bevölkerung durch Trinkwasser oder Fisch kontaminiert sein könnten.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Angaben vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. CZ1050000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	420	mg/kg			RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Ratte	LCLo	16100	mg/m3	4H		RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Aufgrund des pKa-Wertes von 7,7 wird eine geringfügige Dissoziation in feuchten Böden erwartet. Die Mobilität ist bei einem mittlere Koc-Wert von 426 mittelstark ausgeprägt, wobei das Anion eine stärkere Mobilität aufweist als die nicht-dissoziierte Verbindung. Verflüchtigung wird weder von feuchten noch von trockenen Böden erwartet. Die HWZ im Boden liegt bei 8 – 18 d.

Fazit:

Aufgrund der zu erwartenden geringen Boden- und Pflanzenrelevanz wird der Stoff nicht prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration herangezogen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Entsteht bei der Chlorierung von Trinkwasser und Holzbleichung.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

4500 mg/ (BUA, Juni 1991)

1.2.2 Dampfdruck:

0.058 mm Hg bei 25 °C (HSDB)

1.2.3 logPow

gemessen: 3,42 (BUA, 1991)

berechnet: 2,84; 2,90; 3,01; 3,15; 3,19 (BUA, 1991)

1.2.4 Koc-Wert

Mittlerer Koc-Wert von 426

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Die HWZ im Boden liegt bei 8 – 18 d.

1.3 Verhalten im Boden

Aufgrund des pKa-Wertes von 7,7 wird eine geringfügige Dissoziation in feuchten Böden erwartet. Die Mobilität ist bei einem mittlere Koc-Wert von 426 mittelstark ausgeprägt, wobei das Anion eine stärkere Mobilität aufweist als die nicht-dissoziierte Verbindung. Verflüchtigung wird weder von feuchten noch von trockenen Böden erwartet. Die HWZ im Boden liegt bei 8 – 18 d.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung gelangt bei der Chlorierung von Trinkwasser und Holzbleichung sowie bei Verbrennungsprozessen und dem Abbau von o-Dichlorbenzol und Lindan in die Umwelt.

1.4.1 Atmosphäre

Es wird erwartet, dass die Substanz in der Atmosphäre ausschliesslich gasförmig vorliegt. Die HWZ für die Reaktion mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen liegt geschätzt bei etwa 10 d. Informationen zu Konzentrationen in der Luft liegen nicht vor.

1.4.2 Oberflächenwasser

Aufgrund des pKa-Wertes wird unter alkalischen Bedingungen eine Dissoziation erwartet. Es findet geringfügige Sorption an Sediment und suspendiertes Sediment statt. Eine Verflüchtigung von der Wasseroberfläche ist nicht stark ausgeprägt (HWZ: 98d (fliessendes Gewässer); 707 d (stehendes Gewässer)). Der biologische Abbau in Wasser liegt bei HWZ = 42 d (geschätzt) (HSDB).

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Ijssel Meer	Max: 0,67 ppb	In 46% von 13 Wasserproben in NL in 1979 gefunden (HSDB)
Rhein	0,72 – 0,86 ppb	1976/77 (HSDB)

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Massachusetts	0,2 µg/l	1978, nur eine Einzelmessung angegeben; (HSDB)

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Keine Informationen vorliegend

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SK8450000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Maus	LD50	2376	mg/kg			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Aufgrund des hohen Koc-Wertes wird eine sehr geringe Mobilität erwartet. Der pKa-Wert liegt bei 7,4, was auf geringe Dissoziation in feuchten Böden hinweist. Verflüchtigung von feuchten und trockenen Bodenoberflächen wird als gering eingestuft.

Die Anwendung als Herbizid und Fungizid ist in D verboten. Die Verbindung entsteht jedoch bei der Chlorierung von Phenol-haltigen Abwässern sowie bei der Holzbleichung und kann dabei in die Umwelt gelangen

Fazit:

Insgesamt sind Umfang, Eindeutigkeit und Verlässlichkeit der vorliegenden Informationen nicht ausreichend, um die Verbindung prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration heranzuziehen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Herbizid und Fungizid; Anwendung in D verboten. Entsteht bei der Chlorierung von Phenol-haltigen Abwässern sowie bei der Holzbleichung.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

< 2 g/l bei 25 °C (BUA, 1992)

1.2.2 Dampfdruck:

0,061 hPa bei 25 °C (BUA, 1992)

1.2.3 logPow

gemessen: 3,72; 3,63; 4,19 ± 0,04 (BUA, 1992)

1.2.4 Koc-Wert

Geschätzter Koc-Wert von etwa 2300 (HSDB)

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Die aerobe Abbaubarkeit im Boden wird mit 15 d angegeben.

1.3 Verhalten im Boden

Aufgrund des hohen Koc-Wertes wird eine sehr geringe Mobilität erwartet. Der pKa-Wert liegt bei 7,4, was auf geringe Dissoziation in feuchten Böden hinweist. Verflüchtigung von feuchten und trockenen Bodenoberflächen wird als gering eingestuft.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Einträge in die Umwelt fanden früher bei Applikation als Pflanzenschutzmittel statt; heute bei der Trinkwasserbehandlung und Holzbleichung.

1.4.1 Atmosphäre

Die Verbindung liegt in der Atmosphäre gasförmig vor. HWZ für den photochemischen Abbau mit Hydroxylradikalen wird auf 8 d geschätzt.

Konzentrationen wurden im Bereich von 0,3 µg/m³ gefunden; in einigen anderen Fällen wurde die Verbindung nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert.

1.4.2 Oberflächenwasser

Aufgrund des hohen Koc-Wertes wird mit Sorption an Sediment und suspendiertes Sediment gerechnet. Desweiteren ist von einer Dissoziation auszugehen.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Niagara	Gefunden, nicht quantifiziert	Keine Jahresangaben, HSDB
Rhein	Max: 0,66 µg/l	Keine Jahresangaben, HSDB
Südafrika	0,41-6,51 µg/l	Keine Jahresangaben, HSDB
Zagreb (Stadt und Land)	2-4 ng/l	Keine Jahresangaben, HSDB
Mosel	0,28 µg/l	Keine Jahresangaben, HSDB

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Hamburg	110 mg/l	Leachate aus einer Mülldeponie
Finnland	35-39 µg/l	Krahnwasser
USA	Identifiziert, nicht quantifiziert	Aufbereitetes Trinkwasser

1.4.4 Boden

Im Sediment wurde die Verbindung vielfach gefunden (wahrscheinlich aufgrund des Eintrags nach Anwendung als PSM; Alterungseffekt); Konzentrationen liegen dabei im Bereich von 0,02 – 6,3 mg/kg Sediment.

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Finnland	0,3 – 15 mg/kg Boden, verschiedene Bodentiefen bis 70 cm	in der Nähe von Holzverarbeitung

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Angaben vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SN1400000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50		820	mg/kg	unlistd	RTECS
oral	Ratte	LD50		820	mg/kg	unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Fazit:

Einsatz als Pflanzenschutzmittel, deshalb kein Kandidatenstoff zur Ableitung von Bewertungsmaßstäben.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Herbizid, seit 1985 in den USA verboten; in Kanada wird es zur Makrophyten-Kontrolle in Seen und Teichen bis 22-45 kg/ha, in Gräben und Bewässerungssysteme verwendet

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

268 mg/l bei 25 °C (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

< 0.01 mPa @ 20 °C (HSDB)

1.2.3 logPow

log Kow= 4 (HSDB)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
86	Sand		HSDB
186	Gesamtboden		HSDB
204	Feiner Lehm		HSDB
206	Grober Schlamm		HSDB
280	Mittlerer Schlamm	Die Koc-Werte zeigen, dass 2,4,5-T in sandigen Böden sehr mobil, in schluffigen Lehmen relativ mobil sein sollte	HSDB

Huminsäuren, die in fast allen Wasser- und Bodensystemen gefunden werden, sorbieren 2,4,5-T stark, wobei die Tendenz an Boden zu sorbieren mit dem organischen Kohlenstoffgehalt im Boden zunimmt. Werden 11,2 kg/ha 2,4,5-T auf große Lysimeter appliziert, so verbleiben 96-99% des nicht abgebauten Mittels in den oberen 0-10 cm Boden und 0,33-3,7% verbleiben nach 2-3 Wintern in der Schicht zwischen 10-30 cm.

8 Wochen nach Applikation von 1 g 2,4,5-T /m³ befinden sich etwa 86-98% des nicht abgebauten Stoffes innerhalb der oberen 30 cm –Schicht eines landwirtschaftlich genutzten Bodens und innerhalb der oberen 10 cm Schicht eines Waldbodens.

1.3 Vorkommen in der Umwelt

1.3.1 Atmosphäre

2,4,5-T wurde in Staub nach feuchter und trockener Deposition in Konzentrationen von 40 ng/g nachgewiesen sowie in Regen (Cincinnati, Ohio) qualitativ identifiziert.

1.3.2 Oberflächenwasser

Die Verbindung ist resistent gegen Hydrolyse und Oxidation. Die HWZ für eine direkte Photolyse des Anions beträgt 15 d (Sommerzeit, 40 deg Breite). Gelöste Huminstoffe photosensibilisieren die Verbindung, so dass davon ausgegangen werden kann, daß die Huminstoff-induzierten Photoreaktionen

die Abbauprozesse in natürlichen Gewässern dominieren für den Fall, dass die Konzentration 15 mg organ. C /l übersteigt.

- Während eines nationalen Monitoring-Programms in USA in 1976-80 trat in 0,4% aller Wasserproben 2,4,5-T auf mit einer maximalen Konzentration von 12,9 µg/l
- In Allen County, Indiana, wurden in 1977/78 8 Proben genommen; alle mit positiven Befunden in Konzentrationen zwischen 1 – 7,7 µg/l
- In West-Kanada wurden von 1971-77 insgesamt 1426 Proben genommen; 8,2% positive Befunde mit Konzentrationen <0.002 bis 3.12 µg/l
- In Ontario, Kanada wurden von 1975 bis 1977 insgesamt 949 Proben analysiert, davon waren 2,2 % positiv mit Konzentrationen von 0.1-1.1 µg/l

1.3.3 Grund- und Trinkwasser

2,4,5-T wurde qualitativ in Trinkwasser nachgewiesen (in USA, Quelle: HSDB)

1.3.4 Boden

Bodenproben in einer Region, die in 1964-65 im Zusammenhang mit militärischen Entlaubungsaktionen in Südvietnam gespritzt worden war, wurden in 1971 gesammelt und in Hinblick auf Pflanzenschutzmittel-Persistenz analysiert. Wo Mengen von bis zu 1075 kg/ha gespritzt worden waren (zum Kalibrieren der Sprüheinrichtung), konnten nach 6-7 Jahren bis zu 1,5 kg/ha nachgewiesen werden. Wo etwa 88.5 kg/ha 2,4,5-T appliziert worden waren, konnten in 1971 Mengen zwischen 0.022 bis 0.27 kg/ha nachgewiesen werden.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)

Pflanzen, die im Nordosten von Finnland gesammelt wurden, wiesen folgende Konzentrationen auf:

- Lingonberry: 0,07 – 15 ppm 2-13 Wochen nach PSM-Applikation
- Wild mushrooms: < 0,02 ppm 2-13 Wochen nach PSM-Applikation
- Birch and aspen foliage: 0,1-30 ppm 2-13 Wochen nach PSM-Applikation

Anfangskonzentrationen waren nicht angegeben.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Angaben vor

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. AJ8400000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50		300	mg/kg	unlistd	RTECS
Unreported	Ratte	LD50		500	mg/kg	unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Dermal	Ratte	LD50		1535	mg/kg	unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Die Verbindung ist sehr mobil im Boden und sollte auch nicht signifikant an suspendiertes Sediment oder Sediment sorbieren. Es besteht die Möglichkeit einer Sorption an Tonminerale, da 2-Nitrophenol and 4-Nitrophenol sehr starke Komplexe mit diesen zu bilden scheinen.

Eine Verflüchtigung von nassen oder trockenen Bodenoberflächen ist nicht zu erwarten.

Fazit:

Mit einer ausgesprochenen Pflanzenrelevanz ist nicht zu rechnen, so daß die Verbindung nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft werden sollte.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Verwendung als Holzschutzmittel, Insektizid, Indikator, Reagenz zum Nachweis von Kalium- und Ammoniumionen. Chemisches Zwischenprodukt bei der Herstellung von einigen Farbstoffen, Photochemikalien und Explosivstoffen.

Polymerisationsinhibitor bei der Styren-Synthese.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

5600 mg/l bei 18°C (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

2x10E-5 mm Hg bei 25°C (HSDB)

1.2.3 logPow

1,5-1,54 (HSDB)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
36-164	Wasserlöslichkeit von 6000 mg/l bei 25° C und einem experimentell bestimmten log Kow von 1.54	Sehr mobil im Boden, sollte nicht signifikant an suspendiertes Sediment oder Sediment sorbieren	HSDB
		Es besteht die Möglichkeit einer Sorption an Tonminerale, da 2-Nitrophenol and 4-Nitrophenol sehr starke Komplexe mit diesen zu bilden scheinen.	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

2,4-Dinitrophenol könnte mikrobielles Wachstum einer Mikroorganismengruppen hemmen, jedoch bauen andere Gruppen die Verbindung ab, wobei mögliche Abbauprodukte die Reduktion der Nitrogruppe, die Hydroxylierung des aromatischen Ringes und die Substitution der Nitrogruppe sein können. Abbauprodukte sind 2-Amino-4-Nitrophenol, 4-Amino-2-Nitrophenol und Nitrit.

Der Abbau scheint jedoch langsam zu sein; konkrete Angaben zu HWZ liegen nicht vor.

1.3 Verhalten im Boden

Die Verbindung ist sehr mobil im Boden und sollte auch nicht signifikant an suspendiertes Sediment oder Sediment sorbieren. Es besteht die Möglichkeit einer Sorption an Tonminerale, da 2-Nitrophenol and 4-Nitrophenol sehr starke Komplexe mit diesen zu bilden scheinen.

Eine Verflüchtigung von nassen oder trockenen Bodenoberflächen ist nicht zu erwarten.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Substanz kann über Abfallströme der Fabriken, in denen sie als Zwischenprodukt verwendet oder hergestellt wird, in die Umwelt gelangen. Mögliche andere Eintragspfade sind Automobilabgase, die Nutzung als Pflanzenschutzmittel oder die Entsorgung von Produkten, die die Verbindung enthalten. Desweiteren kann es durch photochemische Reaktion von Benzol und Stickstoffmonoxid gebildet werden.

1.4.1 Atmosphäre

Die Verbindung sollte sowohl gasförmig als auch partikulär gebunden vorliegen. Sie kann photolytisch werden sowie physikalisch durch Deposition oder Auswaschung eliminiert werden. Die HWZ für die Reaktion mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen wird auf 14 h geschätzt.

Im Mai 1982 wurde 2,4-Dinitrophenol in Japan (Yokohama) in partikulärem Material nach Photosmog gemessen. Quantitative Aussagen liegen nicht vor.

1.4.2 Oberflächenwasser

Es wird erwartet, dass die Verbindung mit Alkylperoxy-Radikalen reagiert mit einer berechneten HWZ von 58 Tagen. Es besteht weiterhin die Möglichkeit einer Photolyse aufgrund der Sorption von UV-Licht mit Wellenlängen > 290 nm.

In 1980 wurde 2,4-Dinitrophenol in Sediment/Wasser/Boden-Proben im Love Canal (bei den Niagara-fällen, „Abfallkanal“) gefunden.

Desweiteren wurde 2,4-Dinitrophenol an USEPA STORET Meßstationen gemessen: 812 Proben, 0.4% positiv

1.4.3 Boden

In 1980 wurde 2,4-Dinitrophenol in Sediment/Wasser/Boden-Proben im Love Canal (bei den Niagara-fällen, „Abfallkanal“) gefunden.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Angaben vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Angaben vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SL2800000)
--

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Mensch	LDLo	36	mg/kg			RTECS
oral	Ratte	LD50	30	mg/kg		unlistd	RTECS
oral	Maus	LD50	45	mg/kg			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Verflüchtigung von feuchten Bodenoberflächen ist nicht zu erwarten, während mit einer gewissen Verflüchtigung von trockenem Boden aufgrund des Dampfdruckes von 2,53 mm Hg zu rechnen ist. Der pKa-Wert von 4-Chlorphenol beträgt 8,56, so daß diese Verbindung, aber auch die anderen Chlorphenole, in Wasser und Boden zum Teil dissoziiert vorliegen, was ihr Verhalten (Transport und Fate) beeinflußt.

Studien zum aeroben und anaeroben Bioabbau von ausgewählten Chlorphenolen zeigen bei Nutzung eines tonigen Lehms ohne Nährstoffzusatz eine gute mikrobielle Bioabbaubarkeit.

Fazit:

Aufgrund der guten Abbaubarkeit im Boden ist nicht von einer Boden- und Pflanzenrelevanz auszugehen. Die Substanz ist von daher nicht prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt bei der Farbstoffherstellung, sowie bei der Produktion des Pflanzenschutzmittels Profenofos.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

11.400 mg/l bei 25 °C (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

2.53 mm Hg bei 25 °C (HSDB)

1.2.3 logPow

log Kow= 2.15

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
51	Schluffiger Lehm		HSDB
398	Nicht weiter charakterisierter Boden		HSDB
3981	grobes Sediment		HSDB
5012	Feines Sediment		HSDB

In wässriger Lösung wird 2-Chlorphenol bei pH=7,8 zu 76,6% an Benton 24 gebunden und bei pH=7,6 zu 15%.

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

DT50 liegt bei Einsatz von Bodensuspensionen etwa zwischen 7 – 10 d (Bodensuspensionen zum Beispiel: Dunkirk und Mardin schluffiger Lehm).

Studien zum aeroben und anaeroben Bioabbau von ausgewählten Chlorphenolen zeigen bei Nutzung eines tonigen Lehms ohne Nährstoffzusatz eine gute mikrobielle Bioabbaubarkeit. (HSDB)

1.3 Verhalten im Boden

Verflüchtigung von feuchten Bodenoberflächen ist nicht zu erwarten, während mit einer gewissen Verflüchtigung von trockenem Boden aufgrund des Dampfdruckes von 2,53 mm Hg zu rechnen ist. Der pKa-Wert von 4-Chlorphenol beträgt 8,56, so daß diese Verbindung, aber auch die anderen Chlorphenole, in Wasser und Boden zum Teil dissoziiert vorliegen, was ihr Verhalten (Transport und Fate) beeinflusst.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung kann während ihrer Herstellung und Nutzung über Abfallströme in die Umwelt gelangen.

1.4.1 Atmosphäre

Es liegen keine Informationen vor.

1.4.2 Oberflächenwasser

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details	Quelle
Erie-See und Michigan See	Keine positiven Befunde	keine	HSDB
Rhein, Niederlande	3-20 ppb	1974	HSDB
Dito	2% positive Befunde, max. 2,3 ppb	1977	HSDB
Ijssel Meer bei Kampen	7,7 % pos. Befunde, max. 0,6 ppb	3/79 – 3/80, 13 Proben	HSDB
Rhein, km 865	< 0,1 ppb	1978	HSDB

2-Chlorphenol wird in GB an 355 Monitoringstellen überwacht; in der Zeit von 1994-97 wurden 6473 Messungen durchgeführt mit 102 positiven Befunden. Da keine EU-Relevanz vorlag, wurde kein Mittelwert der Konzentrationen berechnet (COMMPS-Studie).

1.4.3 Grund- und Trinkwasser

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details	Quelle
Bristol, RI	33 µg/l	1980, nicht kontaminierter Brunnen in der Nähe eines Armeestützpunktes	HSDB
Ville Mercier, Kanada	n.d. – 11078 µg/l		HSDB
USA	Zwischen 0 und 5,1 % positive Befunde	500 Meßstellen in USA zwischen 1981 und 1986 beprobt	HSDB
North Muskegon, MI	Max. 2100 ppb	Früherer Feinchemikalienhersteller	HSDB
	Identifiziert, jedoch nicht quantifiziert	Trinkwasser, keine weiteren Angaben	HSDB

1.4.4 Boden

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details	Quelle
Ville Mercier, Kanada	1,1 – 12350 µg/kg	Keine	HSDB
Neuseeland	0 – 0,5 ng/g	Flußsediment, oberhalb und unterhalb eines Einleiters, Papierhersteller,	HSDB
USEPA STORENET	1% pos. Befunde, Mittelwert: < 1000 ppm	308 Proben	HSDB
Bayou Bonfouca	3,000 µg/kg (ppb)		HSDB

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)

Eine Feldstudie zur Ermittlung der Aufnahme durch wachsendes Korn wurde in 1990 in St. David Coal Refuse Pile Reclamation Site, Fulton County, IL, durchgeführt. 2-Chlorphenol wurde im Pflanzenmaterial in unbekannten Konzentrationen gefunden.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

es liegen keine Angaben vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SK2625000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	40	mg/kg			RTECS

4.1.2 Repeated Dose

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LDLo	1580	mg/kg			RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Ratte	LCLo	3100	mg/m3	6H		RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Der Abbau von 2-Methyl-4,6-Dinitrophenol und 2,4-D ist vergleichbar. Dabei spielt die Adaptation der Böden keine ausgeprägte Rolle. In der Regel verschwindet die Ausgangssubstanz innerhalb weniger Wochen bis zu zwei Monaten, wenn sie zu üblichen Pflanzenschutzmittel-Applikationsraten eingesetzt wird.

Fazit:

Aufgrund der relativ guten Abbaubarkeit sowie der geringen Umweltrelevanz (aktuelle Anwendungen in Deutschland nicht bekannt) sollte die Substanz nicht prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration herangezogen werden.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Früher Verwendung als Insektizid, Fungizid und Herbizid sowie als Farbstoff in der Industrie. Heutige Anwendungen sind nicht bekannt.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

0,013 % bei 15°C (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

1,05x10E-4 mm Hg bei 25°C (HSDB)

1.2.3 logPow

2,564 (HSDB)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
		Saure Pflanzenschutzmittel wie beispielsweise 4,6-Dinitro-o-cresol sollten verhältnismässig mobil in Böden und Sedimenten sein. Die höchste Mobilität sollte in grobstrukturierten sandigen Böden, die geringste Mobilität in feinprorigen Tonböden und Böden mit hohem Kohlenstoffanteil vorliegen.	HSDB
300 and 225-590	Basierend auf der Wasserlöslichkeit von 130 ppm bei 15° C und einem log Kow von 2.564 wird der Koc-Wert geschätzt	Geringe bis hohe Mobilität	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Der Abbau von 2-Methyl-4,6-Dinitrophenol und 2,4-D ist vergleichbar. Dabei spielt die Adaptation der Böden keine ausgeprägte Rolle. In der Regel verschwindet die Ausgangssubstanz innerhalb weniger Wochen bis zu zwei Monaten, wenn sie zu üblichen Pflanzenschutzmittel-Applikationsraten eingesetzt wird.

1.3 Verhalten im Boden

Siehe unter 1.2.2 und 1.2.3

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1.4.1 Atmosphäre

Aufgrund des Dampfdruckes von 1.05X10-4 mm Hg bei 25° C sollte die Verbindung sowohl in der Gasphase als auch in partikulärer Form vorliegen. Die Substanz wird schnell mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen reagieren (geschätzte HWZ: 8 h).

Das partikuläre Cresol kann über feuchte und trockene Deposition eliminiert werden, wobei die feuchte Deposition nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Angaben zu Konzentrationen in der Atmosphäre liegen nicht vor.

1.4.2 Oberflächenwasser

Aquatische Hydrolyse, Verflüchtigung, Biokonzentration und Sorption an Sediment sollten keine ausgeprägten Fate-Prozesse sein. Direkte Photolyse sollte stattfinden können, da das Cresol Licht bei > 290 nm absorbiert. Die HWZ für eine Reaktion mit Peroxiradikalen liegt bei 58 d. Bioabbau in Gewässern scheint ebenfalls eine Rolle zu spielen, auch wenn die konkreten Daten dazu nicht vorliegen.

Angaben zu Konzentrationen in Wasser liegen nicht vor.

1.4.3 Boden

Chemischer, mikrobieller und photochemischer Abbau sind die wesentlichen Eliminierungsprozesse. Die relativen Bedeutungen dieser Prozesse hängen von den physikochemischen Eigenschaften der Böden.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)

Rückstände wurden in Kartoffeln in Ost-Deutschland gefunden, da die dortigen Felder mit dem Pflanzenschutzmittel behandelt worden waren. Eine Entfernung beim Kochen wird als gegeben angesehen, da die Verbindung wasserdampfflüchtig ist. Da der Stoff nicht mehr als Pflanzenschutzmittel eingesetzt wird, sollten Lebensmittelkontaminationen heute keine Rolle mehr spielen, jedoch ist der Stoff in der Rückstandshöchstmengenverordnung aufgeführt (s.u.)

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

3.1 Rückstands-Höchstmengen VO:

Art des Lebensmittels	Höchstmenge	Bemerkung
Lebensmittel pflanzlicher Herkunft	0,05 mg/kg	

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. G09625000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Mann	TDLo	7500	ug/kg	7D		RTECS
Oral	Ratte	LD50	7	mg/kg		unlistd	RTECS
Unreported	Mann	LDLo	29	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Dermal	Ratte	LD50	200	mg/kg		unlistd	RTECS
Dermal	Kind	LDLo	500	mg/kg			RTECS
Dermal	Kaninchen	LD50	1	g/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Mensch	TCLo	1	mg/m3			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol wurden/werden als PSM eingesetzt. Es liegen Versuche in Mikrokosmenkammern (→ die Verteilung in der Umwelt unter Freilandbedingungen ist schwer zu untersuchen) zur Aufnahme in die Pflanze vor; ein Transfer ist gegeben. Neben der Anwendung als PSM ist die Substanz Zwischenprodukt für die Herstellung von Azopigmenten, evtl. auch von Photochemikalien.

Fazit:

Der Stoff wurde in 1998 als prioritär für einen luftbürtigen Stoff mit Bodenrelevanz identifiziert (Ziel: Auswahl von Schadstoffen für künftige chemische Analytik). Erweist der Stoff sich dann nach intensiven Erhebungen als Umwelt-relevant, so sollte ein Prüfwert abgeleitet werden.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt erscheint die Priorisierung zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration als nicht gerechtfertigt.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt für die Herstellung von Azopigmenten, in reiner Form als pH-Indikator. evtl. zur Herstellung von Photochemikalien.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

1,26 g/l bei 20°C (BUA, 1992)

1.2.2 Dampfdruck:

6,8 Pa bei 19,8 °C (BUA, 1992)

1.2.3 logPow

gemessen: 1,77-1,79; 1,89 (BUA, 1992)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
113,52	Argiaquoll; Gehalt an organischer Substanz: 5,1 %, pH 5,7		BUA, 1992
44	Alfisol		BUA, 1992
213	Alfisol, Gehalt an organischer Substanz: 1,31 %, pH 7,45		BUA, 1992
122	Spodosol		BUA, 1992
230	Spodosol, Gehalt an organischer Substanz: 6,14 %, pH 3,88		BUA, 1992
51	Entisol		BUA, 1992
111	Entisol, Gehalt an organischer Substanz: 1,91 %, pH 7,9		BUA, 1992

Neben der organischen Substanz leisten auch die Tonminerale einen wesentlichen Beitrag zur Sorption. Infolgedessen ergeben sich bei niedrigen Kohlenstoffgehalten schwankende im Regelfall zu hohe Werte der Sorptionskapazität. Mit diesen Einschränkungen kann die Sorptionskapazität zusammenfassend der untersuchten Nitrophenole als relativ gering bezeichnet werden.

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Es liegen keine Aussagen zur Abbaubarkeit im Boden vor. In nach OECD standardisierten Tests zur Abbaubarkeit, zu denen auch ein Ringtest gehört, wurden hohe Schwankungen in den Abbauraten erzielt, die vermutlich auf die Heterogenität des Inokulums zurückzuführen sind. –Insgesamt kann man jedoch davon ausgehen, dass die Verbindung „inherently biodegradable“ ist.

1.3 Verhalten im Boden

Aufgrund des relativ niedrigen Koc-Wertes sowie der bedingten Abbaubarkeit ist mit relativ hoher Mobilität und einer Versickerung in das Grundwasser zu rechnen; daneben findet jedoch auch Aufnahme in die Pflanze statt (siehe entsprechendes Kapitel).

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Der dominierende Eintrag von 2-Nitrophenol in die Umwelt dürfte aus der Freisetzung aus Kraftfahrzeugemissionen sowie aus der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln resultieren. Die direkt und indirekt aus Kfz-Abgasen entstehenden Nitrophenole werden zunächst in die Atmosphäre eingetragen, von wo sie sekundär durch Auswaschungen in Geo- und Hydrosphäre gelangen können. Der Eintrag aus der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln erfolgt in die Geo-, Hydro- und Atmosphäre. Aus Untersuchungen an Modellökosystemen ist mit einer bevorzugten Verteilung von 2-Nitrophenol bzw. seiner Metaboliten in den Umweltkompartimenten Luft, Boden und Pflanze zu rechnen.

1.4.1 Atmosphäre

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Yokohama (Japan), 1983	0-3,9 mg/kg Partikel	Massenspektrometrie
Luft in Oregon (USA), 1985	11-39 ng/m ³	Die Proben wurden bei Regen genommen. Partikelgebundenes 2-Nitrophenol wurde nicht gefunden.
Abschätzung der Luftkonzentration	1 µg/m ³ (Luftbelastung)	anhand der in ländlichen Gebieten in der Schweiz gewonnenen Regenwasserkonzentrationen sowie dem Regen/Luft-Verteilungskoeffizienten.
verschiedene Probenahmestellen in der BRD; 1984	0,1-1,4 µg/l	Regen
Hannover, 1988	< 0,4 µg/l	17 Proben, Regen und Schnee
NRW, 1988	< 0,5-5,7 µg/l (Mittel 1,2 µg/l)	9 Proben, Schnee
Duebendorf (Schweiz), 1985	0,1-08 µg/l	4 Proben, Regen
Oregon (USA), 1984	0,026-0,13 µg/l	7 Proben, Regen

1.4.2 Oberflächenwasser

Möglicherweise durch Einleitungen aus industriellen Kläranlagen und der Eintrag durch Regenfälle.

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Rhein, Düsseldorf, 1984	< 0,5 µg/l	Anreicherung über XAD-Harze
Rhein, Niederlande, 1988	0,1-1 µg/l	
Schelde, Niederlande, 1978	1,3 µg/l	
Rhein, Niederlande, 1978	0,3 µg/l	
Berlikum-Menaldum, Niederlande, 1982	0,25 µg/l	maximale Konzentration eines Oberflächengewässers in landwirtschaftlichem Anbaugebiet.
Japan, 1978 und 1979		kein 2-Nitrophenol gefunden (<0,1 bzw. < 0,4 µg/l gefunden)

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.4 Gemessene Transfer-Koeffizienten

2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol werden/wurden u.a. als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Da eine Verteilung in der Umwelt schwer zu bestimmen ist, wurde diese im Labormaßstab in Mikrokosmen-kammer simuliert.

- a) Illit-Gehalt des Bodens ist sehr hoch. Verteilungen der ^{14}C -Radioaktivität; 28 d nach Besprühen mit 60 mg/m² Boden;
Versuchsbedingungen: 47,6 l Volumen; synthetischer Boden (mit 45% Sand, 45 % Illit, C_{org} 5%) 30°C (Tag) und 18°C (Nacht); Photoperiode 16 h (27000 lx); Luftdurchsatz 10 l/min

Umweltkompartiment	4-Nitrophenol, ^{14}C -Aktivität
Luft	15
Boden	21
Sickerwasser	0
Tiere	1,1
Pflanzen	40
„Sonstiges“	23

- b) Versuchsbedingungen: natürlicher Boden (Gley/Pseudogley mit Regenwürmern) bepflanzt mit Gras und Gemüsepflanzen, Stahlkontainer, Glashaube; „mittlerer Junitag in Hamburg“ (Tag/Nacht-Rhythmus: 19/12°C; 60/90% r.F.; Globalstrahlung: 200/0 J/cm² h; Windgeschwindigkeit: 5,2/2,5 m/s).
Verteilung der ^{14}C -Radioaktivität 30 d nach Besprühen mit 52,3 g 2- und 4-Nitrophenol / m² Bodenfläche

Umweltkompartiment	2-Nitrophenol	4-Nitrophenol
Luft (mit $^{14}\text{CO}_2$)	49,5	20,0
Luft (ohne $^{14}\text{CO}_2$)	44,9	1,5
Boden (mit Tieren)	27,4	40,2
Sickerwasser	< 0,1	< 0,1
Pflanzen	12,7	35,7

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SM 2100000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	334	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	> 7940	mg/kg			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Das Anwendungsmuster ist nicht bekannt. Eventuell wird die Verbindung als Zwischenprodukt eingesetzt.

In der Hazardous Substances Database ist die Verbindung nicht aufgeführt.

Fazit:

Aufgrund der offensichtlich geringen Umweltrelevanz wird die Verbindung nicht zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration, aber auch nicht für experimentelle Erhebungen herangezogen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Das Anwendungsmuster ist nicht bekannt. Eventuell wird die Verbindung als Zwischenprodukt eingesetzt.

In der Hazardous Substances Database ist die Verbindung nicht aufgeführt.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

1,34 g/l bei 20°C (GEVIS)

1.2.2 Dampfdruck:

21 hPa bei 20°C (GEVIS)

1.2.3 logPow

2,48 experimentell Schwarzenbach et al., berechnet 2,46 (KOWIN)

1.3 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung scheint in der Umwelt nicht aufzutreten, sondern wird vermutlich nur als Zwischenprodukt bei organischen Synthesen eingesetzt.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Angaben vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Angaben vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. GP2625000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	1200	mg/kg		unlistd	RTECS
Intraperitoneal	Maus	LD50	90	mg/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Die Verbindung kann über Abfallströme bei Herstellung und Nutzung in die Umwelt gelangen (Indikator, Zwischenprodukt, Fungizid bei Lederprodukten). Es liegen jedoch keine ausreichenden Umweltinformationen vor, die eine Weiterbearbeitung im Rahmen dieses Vorhabens rechtfertigen würden, auch wenn der Stoff punktuell im Boden nachgewiesen worden ist.

Fazit:

Eingruppierung in die Liste mit Stoffen ohne ausreichende Basisinformation und der Notwendigkeit einer Informationsakquisition.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Indikator für leicht basische Lösungen, Zwischenprodukt für eine Reihe organischer Verbindungen einschliesslich Farbstoffe, Fungizid für Lederprodukte

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

13500 mg/l bei 25°C (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

0,75 torr bei 20°C (HSDB)

1.2.3 logPow

2 (HSDB)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
23	berechnet mit der Wasserlöslichkeit von 13,5 g/l	Leichtes Sorptionspotential für die Sorption durch organisches Material im Boden	HSDB
53	in schluffigem Lehm (Brookston)		HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Die Verbindung sollte relativ leicht abbaubar sein, insbesondere für den Fall, dass Mikroorganismen akklimatisiert sind. Die experimentelle HWZ für anaerobe Bedingungen (gefluteter Boden) beträgt 6,3 d.

1.3 Verhalten im Boden

Verflüchtigung und Bioabbau sind die wesentlichen Eliminierungsvorgänge im Boden. Da die Verbindung nicht stark sorbiert, ist desweiteren mit einer Versickerung in das Grundwasser zu rechnen.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

3-Nitrophenol kann über Abfallströme bei Herstellung und Nutzung in die Umwelt gelangen.

1.4.1 Atmosphäre

3-Nitrophenol sollte in der Atmosphäre sowohl in partikulärer Form als auch gasförmig vorliegen. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit ist mit einer Auswaschung durch Regen zu rechnen. Weitere Eliminierungsprozesse sind Deposition und Photolyse. Photolyse-HWZ hängt von der Sonneneinstrahlung ab.

lung, pH-Wert, der Menge an im Aerosol gelöstem Nitrat/Nitrit sowie der Art der Partikel. Exakte HWZ können mit den zur Verfügung stehenden Daten jedoch nicht abgeschätzt werden.

1.4.2 Oberflächenwasser

In Wasser und Sediment ist der Bioabbau der Haupt Eliminierungsweg; jedoch kann auch die Verflüchtigung (geschätzte HWZ für einen typischen Fluss = 4,2 d) in einigen Systemen eine entscheidende Rolle spielen.

Detaillierte Umweltdaten liegen nicht vor.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Informationen vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Informationen vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SM1925000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Maus	LD50	1070	mg/kg		unlistd	RTECS
oral	Ratte	LD50	328	mg/kg		unlistd	RTECS
subkutan	Ratte	LDLo	500	mg/kg			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Während der Herstellung und Nutzung von MDA sollten keine signifikanten Mengen in die Umwelt, insbesondere auf den Boden gelangen. Spuren können emittieren aus deponierten Polyurethan und Epoxid-Harzen. Da keine signifikanten Einträge in die Luft zu erwarten sind, ist auch nicht mit nennenswerten Depositionen zu rechnen. Dasselbe gilt für potentielle Einträge über Klärschlamm. Aus vorhandenen Studien kann keine HWZ berechnet werden, jedoch ist davon auszugehen, daß die Verbindung kovalent an Bodenbestandteile bindet. Jedoch kann in Analogie zu Untersuchungen mit 3,4-Dichloranilin von einer HWZ von etwa 1000 d ausgegangen werden.

Fazit:

Trotz hoher HWZ kann nicht von einer signifikanten Umweltrelevanz ausgegangen werden, so daß die Verbindung nicht prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration ist.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt, Härter für Epoxid-Harze, Kleber, Bestandteil von Farben, Lacken und Oberflächenbehandlungsmitteln

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

1.25 g/l at 20 °C (Bayer AG)

1.2.2 Dampfdruck:

$2.87 \cdot 10^{-8}$ hPa at 20 °C (Bayer AG)

1.2.3 logPow

1.59 (Leo und Hansch)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bemerkung	Sorption	Quelle
24-419	Berechnet: Wasserlöslichkeit von 1000 mg/l; log K _{OW} von 1,59	große Mobilität in Böden	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Aus vorhandenen Studien kann keine HWZ berechnet werden, jedoch ist davon auszugehen, daß die Verbindung kovalent an Bodenbestandteile bindet. Jedoch kann in Analogie zu Untersuchungen mit 3,4-Dichloranilin von einer HWZ von etwa 1000 d ausgegangen werden.

1.3 Verhalten im Boden

siehe oben

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Während der Herstellung und Nutzung von MDA sollten keine signifikanten Mengen in die Umwelt, insbesondere auf den Boden gelangen. Spuren können emittieren aus deponierten Polyurethan und Epoxid-Harzen. Da keine signifikanten Einträge in die Luft zu erwarten sind, ist auch nicht mit nennenswerten Depositionen zu rechnen. Dasselbe gilt für potentielle Einträge über Klärschlamm.

1.4.1 Atmosphäre

Keine Informationen zu Konzentrationen in der Luft vorliegend.

Die geschätzte HWZ für den photochemischen Abbau liegt bei 12,8 Stunden (Becker, 1987).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.3 Akkumulation in Pflanzen

Das Reaktionsprodukt von 3,4-Dichloranilin mit Huminstoffen ist bioverfügbar. Von daher kann davon ausgegangen werden, dass Ähnliches für MDA gilt und mit einer gewissen Anreicherung zu rechnen ist.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. BY5425000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Mann	TDLo	8420	ug/kg			RTECS
oral	Ratte	LD50	662	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	200	mg/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Die Verbindung ist Primärabbauprodukt des Pflanzenschutzmittels MCPA. Neuere Studien belegen, daß nicht mehr als 5% des applizierten Materials zu irgendeinem Zeitpunkt nach Applikation gefunden wurden. In einer eigens angelegten Studie konnten jedoch Konzentrationen in/an Pflanzen (Kartoffeln, Möhren, Salat, Zwiebeln) in einem Garten 2 Wochen nach MCPA-Applikation Rückstände von 4-Chlorphenol gefunden werden.

EUSES schätzt Aufnahmeraten von 7.97×10^{-10} mg/kg/d (aus Stengeln) und 3.4×10^{-12} mg/kg/d (aus Wurzeln) ab.

Fazit:

Die Substanz scheint kein Kandidat für weitere experimentelle Erhebungen oder eine Prüfverteableitung zu sein, da die Verbindung im Boden verhältnismäßig leicht metabolisiert wird. Da die Verbindung als Metabolit eines zugelassenen Pflanzenschutzmittels auftreten kann, wird sie darüber hinaus auch bereits hinreichend über das Pflanzenschutzgesetz (bzw. 91/414/EEC) abgesichert.

.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Industrielles Zwischenprodukt zur Herstellung von MCPA, MCPB und MCPP.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.1.1 Löslichkeit

2300 mg/l (20°C), (OECD 105, Qvist Lab. 1983)

1.2.2 Dampfdruck:

26.66 Pa at 20°C (OECD 104, Dantest 1983)
160 Pa at 70°C (BASF 1994)

1.2.3 logPow

log Kow = 3.09 (OECD 107, BASF 1994)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bemerkung	Sorption	Quelle
K _d 0.008; Koc 0.22	Saurer Boden, Neuseeland, pH=5,2, Corg=3,6%; Koc berechnet		Bhamidimarri & Petrie 1992
400	Geschätzt nach TGD auf Basis des logPow (log Koc= 0.81 logKow + 0.10)		
14 – 700	QSAR-Schätzungen		

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

PCOC ist das Primärabbauprodukt von MCPA (Bollag *et al.* (1967), Paasivirta *et al.* (1983), Duah-Yentumi & Kuwatsuka (1980), Gaunt & Evans (1971), Gamar & Gant (1971) and Oh *et al.* (1995)). HWZ von PCOC in aeroben Böden liegen bei 14 – 21 Tagen (Kinkannon and Lin (1985), Sattar 1981)).

1.3 Verhalten im Boden

Neben dem Abbau des MCPA mit Zwischenprodukt PCOC ist eine Versickerung in das Grundwasser nicht auszuschliessen-

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung kann bei der Herstellung und Nutzung zur Formulierung von MCPA in die Umwelt gelangen. Desweiteren ist es ein Abbauprodukt von MCPA und gelangt von daher unmittelbar auf den Boden, wo es jedoch relativ schnell abgebaut wird.

1.4.1 Atmosphäre

Die geschätzte atmosphärische HWZ für die Reaktion mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen kann mit 30 Stunden angegeben werden.

Es liegen keine Monitoring-Daten vor.

1.4.2 Oberflächenwasser

- Historische Daten von einer Phenoxy-Herbizid-Produktionsstelle in Dänemark, die nicht mehr produziert. PCOC als Hauptbelastung in der kommunalen Kläranlage; Konzentrationen aus dem Auslauf aus dem Werk betrugen bis zu 2400 µg/l, die im Vorfluter bis auf 72 µg/l verdünnt wurden.
- Eine Reihe weiterer, nicht repräsentativer Daten stromabwärts von Produzenten zeigten unterschiedliche Konzentrationen von „nicht nachweisbar“ bis „einige µg/l“.
- Nach MCPA-Applikation konnte PCOC in benachbarten Oberflächengewässern über einen Zeitraum von 4 Tagen gemessen werden, wodurch die Metabolisierung von MCPA zu PCOC bestätigt wurde. Die Konzentrationen betrugen 1.4, 1.3, 1.2 und 1.3 µg/l am Tag 0, 1, 2, 3 nach Applikation (Seiber et al. 1986).

1.4.3 Boden

PCOC ist nur kurzfristig im Boden nachweisbar, da die Verbindung – als Abbauprodukt von MCPA – verhältnismäßig schnell weiter metabolisiert wird. Unter anaeroben Bedingungen ist PCOC persistent. Ergebnisse aus MCPA-Studien zeigen, dass 3 – 15% des applizierten Materials als PCOC nach 20 – 25 Tagen gefunden werden. Neuere Studien belegen, dass nicht mehr als 5% des applizierten Materials zu irgendeinem Zeitpunkt nach Applikation gefunden werden (Matt 1990 cited by AH Marks 1995).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.6 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

In einer speziellen Monitoring-Studie (Paasivirta *et al.*, 1983) an Pflanzen in einem Garten in der Nähe einer Strasse in Nordfinnland wurden 2 Wochen nach MCPA-Applikation folgende Werte gefunden: 0.2 ppb PCOC (Frischgewicht) in Kartoffeln, 2.9 ppb in Möhren, 52.9 ppb in grünem Salat und 593 ppb in Zwiebeln.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

LD₅₀ oral, Ratte = 2650 - 3195 mg/kg

4.2 Dermale Toxizität

LD₅₀ dermal, Ratte = 2240 mg/kg

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

LC₅₀ inh, Ratte = 0.9 mg/l (als Ethanol-Aerosol)

Weitere Gesundheits-bezogenen Informationen

Unter Nutzung von EUSES können folgende tägliche Aufnahmemengen abgeschätzt werden:

Aufnahme Pflanzen, Stengel:	7.97×10^{-10} mg/kg/Tag
Aufnahme Pflanzen, Wurzel:	3.38×10^{-12} mg/kg/Tag

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Zur Substanz liegen sowenig Daten vor, daß weder eine Umweltrelevanz noch Boden- und Pflanzenrelevanz eindeutig abgeleitet werden können. Aufgrund der Nutzung als Zwischenprodukt ist jedoch nicht von einem bedeutenden Eintrag in die Umwelt auszugehen.

Fazit:

Die Substanz wird nicht als prioritär zur Informationsakquisition mit einer möglichen folgenden Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Synthese von Zwischenprodukten und Explosiva. Zwischenprodukte werden benötigt für p-Toluidin, Stilben-Farbstoffe, Dinitrotoluol, p-Nitrobenzaldehyd, p-Nitrobenzoesäure. Zur Produktion von Toluidin, Fuchsin und verschiedenen synthetischen Farbstoffen.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 logPow

2,37 experimentell Hansch et al.; berechnet 2,46 (KOWIN)

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

keine Angaben

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. GP2800000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	3360	mg/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Abbaubarkeit ist abhängig vom Wassergehalt des Bodens; aerobe Inkubation eines wassergesättigten Bodens über einen Zeitraum von 62 d bei 23 °C: nach Adaptationsphase von 3-7 d wurden Abbaugrade von < 13,7 % festgestellt; bei mittlerem Wassergehalt wurden ca. 69% mineralisiert ohne Adaptationsphase. Unter Freilandbedingungen ist die Verbindung abbaubar; allerdings wurden in der Literatur keine DT₅₀-Werte angegeben.

Die Substanz wird als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pharmaka verwendet

Fazit:

Aufgrund des Anwendungsmusters sowie der relativ guten Abbaubarkeit ist nicht von einer bedeutenden Bodenrelevanz auszugehen. Die Substanz wird nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft (siehe auch: 2-Nitrophenol).

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Für die Herstellung zu 4-Aminophenol als Zwischenprodukt für die Herstellung des Analgetikums 4-Acetaminophenol (Paracetamol); früher auch Anwendung als Pflanzenschutzmittel.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

12,4 g/l (20 °C)

1.2.2 Dampfdruck:

$3,2 \times 10^{-3}$ Pa (20 °C)

1.2.3 logPow

gemessen: 1,85-1,96; 2,04

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
55,25	Argiaquoll, Gehalt an organischer Substanz: 5,1 %, pH 5,7		
132	Alfisol		
247,4	Alfisol, Gehalt an organischem Kohlenstoff 0,75 %, pH 7,45		
184	Spodosol		
965,7	Spodosol, Gehalt an organischem Kohlenstoff 3,56 %, pH 3,88		
64	Entisol		
212,6	Entisol, Gehalt an organischem Kohlenstoff 1,11 %, pH 7,9		

Neben der organischen Substanz leisten auch die Tonminerale einen wesentlichen Beitrag zur Sorption. Infolgedessen ergeben sich bei niedrigen Kohlenstoffgehalten schwankende im Regelfall zu hohe Werte der Sorptionskapazität. Mit diesen Einschränkungen kann die Sorptionskapazität zusammenfassend der untersuchten Nitrophenole als relativ gering bezeichnet werden.

Die Bodensorption von 4-Nitrophenol ist mit dem Gehalt an organischem Kohlenstoff in den getesteten Böden signifikant korreliert. (siehe Tabelle), während mit anderen Faktoren wie pH-Wert und Kationenaustauschkapazität keine signifikante Korrelation beobachtet wurde. (Løkke, 1984)

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Abbaubarkeit ist abhängig vom Wassergehalt des Bodens; aerobe Inkubation eines wassergesättigten Bodens über einen Zeitraum von 62 d bei 23 °C: nach Adaptationsphase von 3-7 d wurden Abbaugrade von < 13,7 % festgestellt; bei mittlerem Wassergehalt wurden ca. 69% mineralisiert ohne Adaptationsphase. Unter Freilandbedingungen ist die Verbindung abbaubar; allerdings wurden in der Literatur keine DT₅₀-Werte angegeben.

1.3 Verhalten im Boden

Aus Untersuchungen an Modellökosystemen ist mit einer bevorzugten Verteilung von 2- und 4-Nitrophenol bzw. seiner Metaboliten in den Umweltkompartimenten Luft, Boden und Pflanze zu rechnen.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Der dominierende Eintrag von 2-Nitrophenol in die Umwelt dürfte aus der Freisetzung aus Kraftfahrzeugemissionen sowie aus der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln resultieren. Die direkt und indirekt aus Kfz-Abgasen entstehenden Nitrophenole werden zunächst in die Atmosphäre eingetragen, von wo sie sekundär durch Auswaschungen in Geo- und Hydrosphäre gelangen können. Der Eintrag aus der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln erfolgt in die Geo-, Hydro- und Atmosphäre. Aus Untersuchungen an Modellökosystemen ist mit einer bevorzugten Verteilung von 2-Nitrophenol bzw. seiner Metaboliten in den Umweltkompartimenten Luft, Boden und Pflanze zu rechnen.

1.4.1 Atmosphäre

Als mögliche Quelle für die in der Atmosphäre nachweisbaren Nitrophenole werden Emissionen aus Verbrennungsmotoren sowie die sekundäre photochemische Bildung aus Monoaromaten diskutiert.

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Frankfurt a.M., 1984	24 µg/l	Regen, verschiedene Probennahmestellen
Hannover, 1988	0,5-17 µg/l (Mittel 5,4 µg/l)	Regen und Schnee, 17 Proben
NRW, 1988	<0,5-16,1 µg/l (Mittel 3,7 µg/l)	Schnee, 9 Proben
Hannover, 1988	1,3-6,3 µg/l	Regen, 6 Proben
Nordostbayern, 1987	0,86 µg/l; 15,64 µg/l; 0,65 µg/l; eine nicht quantifiziert	4 Proben, Nebelwasser
4 Großstädte (USA), 1982	1-19 µg/l	in 9 % der Proben nachgewiesen

1.4.2 Oberflächenwasser

Mögliche Quellen sind Einleitungen aus industriellen Kläranlagen, der Eintrag durch Regenfälle und der biotische und abiotische Abbau von Parathion oder photochemische Abbau anderer Pflanzenschutzmittel wie Nitrofen und Bifenox.

in industriellen und kommunalen Kläranlagen sowie deren Abläufe:

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Los Angeles (USA), 1977	5,8 mg/l	Auslauf Raffinerie
USA, 1971/1975	keine quantitativen Angaben	Industrierausläufe
USA, 1982	im Ablauf aus 1 von 8 kommunalen Kläranlagen gefunden	im Ablauf einer Raffinerie und einer industriellen Kläranlage nicht nachweisbar.
Norwegen, 1985		28 Proben aus Industrie und kommunalen Kläranlageabläufen und belasteten Fjorden: nachgewiesen in keiner der Proben (Bestimmungsgrenze 5 µg/l)

in Oberflächengewässern:

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Rhein (Niederlande)	< 0,1 µg/l	
Niederlande, 1982	0,65 mg/l	maximale Konzentration eines Oberflächengewässers in landwirtschaftlichem Anbaugebiet.
Japan, 1978	in einer von 30 Proben wurden 0,13 µg/l gefunden	in 27 Proben wurde 1979 in Japan kein 4-Nitrophenol gefunden.
North Saskatchewan River (Kanada, 1988)	610 µg/kg	Sedimentprobe (suspendiertes Sediment) von 9 Entnahmestellen entlang des North Saskatchewan River. In den Bodensedimenten und Flußwasserproben wurde 4-Nitrophenol nicht nachgewiesen.
Japan, 1978 und 1979		in je 27 Sedimentenproben wurde kein 4-Nitrophenol (<0,02 bzw. 0,002 µg/kg) nachgewiesen.
Städtische Wasserwerke Amsterdam		Trinkwasser; maximale Konzentration <0,1 µg/l

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring mit begleitender Boden- oder Luftanalytik)

2-Nitrophenol und 4-Nitrophenol werden/wurden u.a. als Pflanzenschutzmittel eingesetzt. Da eine Verteilung in der Umwelt schwer zu bestimmen ist, wurde diese im Labormaßstab in Mikrokosmenkammer simuliert.

- a) Illit-Gehalt des Bodens ist sehr hoch. Verteilungen der ^{14}C -Radioaktivität; 28 d nach Besprühen mit 60 mg/m² Boden;
Versuchsbedingungen: 47,6 l Volumen; synthetischer Boden (mit 45% Sand, 45 % Illit, C_{org} 5%) 30°C (Tag) und 18°C (Nacht); Photoperiode 16 h (27000 lx); Luftdurchsatz 10 l/min

Umweltkompartiment	4-Nitrophenol, ^{14}C -Aktivität
Luft	15
Boden	21
Sickerwasser	0
Tiere	1,1
Pflanzen	40
„Sonstiges“	23

- b) Versuchsbedingungen: natürlicher Boden (Gley/Pseudogley mit Regenwürmern) bepflanzt mit Gras und Gemüsepflanzen, Stahlkontainer, Glashaube; „mittlerer Junitag in Hamburg“ (Tag/Nacht-Rhythmus: 19/12°C; 60/90% r.F.; Globalstrahlung: 200/0 J/cm² h; Windschwindigkeit: 5,2/2,5 m/s).
Verteilung der ^{14}C -Radioaktivität 30 d nach Besprühen mit 52,3 g 2- und 4-Nitrophenol / m² Bodenfläche

Umweltkompartiment	2-Nitrophenol	4-Nitrophenol
Luft (mit $^{14}\text{CO}_2$)	49,5	20,0
Luft (ohne $^{14}\text{CO}_2$)	44,9	1,5
Boden (mit Tieren)	27,4	40,2
Sickerwasser	< 0,1	< 0,1
Pflanzen	12,7	35,7

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SM2275000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	202	mg/kg			RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LDLo	1500	mg/kg			RTECS
dermal	Ratte	LD50	1024	mg/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Aufgrund der mannigfaltigen Anwendung, auch beim Endverbraucher, sollte der Stoff weit verbreitet auftreten, wobei aufgrund seiner physikochemischen Eigenschaften mit einer Hauptverteilung (im Gleichgewicht) in das aquatische Kompartiment hinein zu rechnen ist.

Fazit:

Aufgrund der Stoffeigenschafts-bedingten Verteilung in der Umwelt ist nicht mit einer Bodenrelevanz zu rechnen. Der Stoff ist nicht als prioritär für eine Informationsakquisition mit anschließender Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration einzustufen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pharmazeutika, Pflanzenschutzmittel, Farbstoffe und Pigmente. In kleineren Mengen Herstellung zur Verwendung als Geruchsstoff. Mögliche andere Anwendungen sind die als Lösungsmittel in der Farbenindustrien, in Kosmetikprodukten (Nagellack) und Haushaltsartikeln. Beschleuniger der Härtung von Polyesterfarben, Additiv bei der Herstellung von Harzen und Farbfilmen.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

125 g/l at 16 °C Hoechst (1994a)

1.2.2 Dampfdruck:

1 hPa at 20°C ³⁾Hoechst (1994a)

1.3 hPa bei 28.5 °C CRC (1991/92)

1.2.3 logPow

$\log K_{ow} = 0.25$ Catz & Friend (1989)

1.2.4 Koc-Wert

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Es liegen keine Angaben zur Abbaubarkeit in Böden, Sedimenten, Wasser oder Kläranlagen vor.

1.3 Verhalten im Boden

Keine weiteren Angaben, siehe oben

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Aufgrund der mannigfaltigen Anwendung, auch beim Endverbraucher, sollte der Stoff weit verbreitet auftreten, wobei aufgrund seiner physikochemischen Eigenschaften mit einer Hauptverteilung (im Gleichgewicht) in das aquatische Kompartiment hinein zu rechnen ist.

1.4.1 Boden

Einträge in den Boden sind möglicherweise über Deposition aus der Atmosphäre zu erwarten. Dies sollte in Nachbarschaft zum Hersteller sein.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Es gibt keinen Hinweis auf ein Bioakkumulationspotential. Von daher ist es nicht zu erwarten, daß mit einem Risiko aufgrund der Exposition über die Nahrungskette zu rechnen ist. In naturidentischen, aromatischen Substanzen könnte die Verbindung in Milchprodukten, Kuchen, Plätzchen etc. auftreten.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Ratte, LD50 = 3980 mg/kg Körpergewicht (Smyth et al., 1949) und 12300 mg/kg (männl.) / 10800 mg/kg (weiblich)

4.2 Dermale Toxizität

LD50 >10 ml/kg (10.2 mg/kg) bw (Ratte)

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Nennenswerte Bodenkonzentrationen sollten nicht auftreten, da die nicht gealterte Substanz im Boden leicht abbaubar ist. Unter Altlasten (gealterte Verbindungen) sind keine bedeutenden positiven Befunde dokumentiert. (→ Acrolein wurde in Bodenproben eines US-Trainingslagers gefunden, der mit Kraftstoff verunreinigt war. In 1 von 30 Proben wurde in einer Tiefe von ca. 12 m eine Konzentration von 58 µg/kg nachgewiesen (BUA, 1994). Die Auswertung der USEPA-Datenbank (STORET) zeigte, daß Acrolein in keiner von 331 Sedimentproben gefunden wurde (BUA, 1994).) Daten zum Vorkommen in Lebensmitteln beziehen sich auf Getränke, was durch Monomeren-Diffusion aus Verpackungen erklärbar ist. Es gibt Hinweise auf das Vorkommen in Tomaten (BUA, 1994)

Fazit:

Auch wenn Vorkommen unter Altlasten nicht vollständig auszuschließen sind, ist deren Bedeutung jedoch so gering, daß die Verbindung nicht als prioritär zu Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft wird.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Wird in der EU nur als Zwischenprodukt in der organischen Synthese eingesetzt.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

bei 20 °C: 260 g/l, 210 g/l, 270 g/l (BUA-Stoffbericht Nr. 157)

1.2.2 Dampfdruck:

bei 20 °C: 286 hPa, 287 hPa, 293 hPa (BUA-Stoffbericht Nr. 157)

1.2.3 logPow

gemessen: -1,10 (GC); 0,90 (BUA-Stoffbericht Nr. 157)

berechnet: -0,68; -0,08; -0,01; <0; 1,02 (BUA-Stoffbericht Nr. 157)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bemerkung	Sorption	Quelle
24	abgeschätzt nach Lyman et al., 1982	die aufgrund der chemischen Reaktion von Acrolein zu erwartende Chemieresorption wurde nicht berücksichtigt.	BUA-Stoffbericht 157, Dezember 1994
0,49 (dimensionslos) (Mabey et al., 1982)	berechnet nach Hasset et al., 1980 mit einem logPow von 1,02	die aufgrund der chemischen Reaktion von Acrolein zu erwartende Chemieresorption wurde nicht berücksichtigt.	BUA-Stoffbericht 157, Dezember 1994
4 l/kg (Roy u. Griffin, 1990)	berechnet nach Hasset et al., 1983.	die aufgrund der chemischen Reaktion von Acrolein zu erwartende Chemieresorption wurde nicht berücksichtigt.	BUA-Stoffbericht 157, Dezember 1994
51-270 (Irwin, 1988)	für zwei verschiedene Böden	Mobilität hoch bis mittel; nach Blume, 1990 entspricht dies einer sehr geringen bis geringen Sorption and die organischen Substanz von Böden	BUA-Stoffbericht 157, Dezember 1994
1,0 cm ³ /g (Jury et al., 1990)	berechnet nach Jury et al., 1990 (Simulationsversuch)		BUA-Stoffbericht 157, Dezember 1994
vollständige (99 %) Abnahme der Acrolein-Konzentration im Boden erfolgt erst nach ca. 7 Jahren	Simulationsmodell (Roy und Griffin, 1991)		BUA-Stoffbericht 157, Dezember 1994
Adsorption sehr gering	nach Baker, 1991 zur Ermittlung der Bodensorptionskoeffizienten (ohne nähere Angaben)		BUA-Stoffbericht 157, Dezember 1994

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Es liegen verschiedene Ergebnisse vor, wobei zwischen der frei verfügbaren und der gebundenen Testsubstanz unterschieden werden muß:

Aerober Abbau (BUA-Bericht 1994):

DT50 = 4,2 Stunden (frei verfügbare Substanz, 10 mg/kg Boden); Methode: EPA-Assessment Pesticide guideline N 162-2/3,1982

DT50 = 410 Tage (gebunden, 10 mg/kg Boden); Methode : EPA-Assessment Pesticide guideline N 162-2/3,1982

Anaerober Abbau (BUA-Bericht 1994):

DT50 = 11 Tage (4,2 mg/kg gewässerter Boden)

1.3 Verhalten im Boden

Siehe oben

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1.4.1 Atmosphäre

Acrolein wird in der Atmosphäre durch Reaktion mit Hydroxylradikalen mit einer HWZ von weniger als 1 d abgebaut; geschätzte und experimentell bestimmte HWZ sind dabei vergleichbar. Andere Abbaurouten in der Atmosphäre sind die Reaktion mit Ozon, mit Nitratradikalen und $O(^3P)$. Auch wenn die Reaktion mit Ozon eine sekundäre ist, spielt sie dennoch eine wesentliche Rolle beim Abbau der Verbindung. Abbauprodukte sind Formaldehyd, Glykolsäure, Ameisensäure und Glyoxal. HWZ für die Photolyse in unteren Troposphäre sind 10 Tage und in der oberen Troposphäre weniger als 5 Tage.

Probenahmeort	Konzentrationen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Weitere Details	Quelle
Biscayne Bay, Florida	ca. 2.3 ^{a)}	Küstenregion	BUA, 1994
Karibik	ca. 0.5 ^{a)}	Offener Ozean, 1988	BUA, 1994
Brasilien, Sao Paulo	n.d.	Innenstadt (3 Messungen) 1986/88	BUA, 1994
	0.5 - 2.3	Universitätskampus (8)	
	0.5 - 2.6	Strasse (4)	
Salvador	n.d. - 3.3	Strasse mit dichtem Verkehr (3); 1988	
Stockholm	0.35 - 27 0.09 - 1.26 0.33 - 4.4 0.16 - 1.56	Innenstadt, reger Verkehr (152) Innenstadt, ruhige Strasse (24) Innenstadt, schmale Insel (56) 12 km ausserhalb (56), 1981	BUA, 1994
Niederlande	1.1	Mittelwert von 1-stündigen Messungen; in verschiedenen Regionen, 1985	IPCS, 1992
Los Angeles, USA	n.d. - 25 2 - 32	Städtisch, 1961 Städtisch, 1963	IPCS, 1992
Schweden	12	Städtisch, verkehrsreiche Strasse, 1983	IPCS, 1992
Japan	n.d. 2 - 4	Städtisch, 1983 Städtisch, 1986	IPCS, 1992
USA	590	Kaffeerösterei	IPCS, 1992
USSR	460 - 27,710	Neben Autoabgasen, 1961, 1972, 1986	IPCS, 1992
USSR	n.d. - 120	Neben einem Flugzeug, 1986	IPCS, 1992

1.4.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentrationen (µg/l)	Weitere Details	Quelle
Japan	5 - 11 1.5 - 11	rainwater; origin n.s. (3 / 4), 1986 rainwater; origin n.s. (6 / 9)	BUA, 1994
USA	n.d. (Nachweisgrenze: 10)	Grundwasser und Abwasser in der Nähe eines Kunststoffherstellers, 1984	BUA, 1994
USA, EPA-Datenbank		Industrielle Abwässer, 1265 Proben, 19 Proben oberhalb der N.G.; N.G. nicht spezifiziert, Jahr nicht angegeben	BUA, 1994
USA, EPA-Datenbank		Oberflächengewässer, 798 Proben, 2 Proben oberhalb N.G., .; N.G. nicht spezifiziert, Jahr nicht angegeben	BUA, 1994
unbekannt	n.d. (Nachweisgrenze: 5)	Grundwasser (44-55 m unterhalb der Oberfläche), vermutete Kontamination, 1990	BUA, 1994
USA	n.d. (Nachweisgrenze: 0.1-3)	Grundwasser, öffentlicher Brunnen, 1986	IPCS, 1992
Japan	n.d. (Nachweisgrenze: 0.04) 1.5 - 3.1	Regenwasser (2 Proben), 1987 Regenwasser (3 Proben)	IPCS, 1992
USA	n.d. 50	4 städtische Bereiche, 1983 1 städtische Bereiche	IPCS, 1992

1.4.3 Boden

Acrolein wurde in Bodenproben eines US-Trainingslagers gefunden, der mit Kraftstoff verunreinigt war. In 1 von 30 Proben wurde in einer Tiefe von ca. 12 m eine Konzentration von 58 µg/kg nachgewiesen (BUA, 1994).

Die Auswertung der USEPA-Datenbank (STORET) zeigte, dass Acrolein in keiner von 331 Sedimentproben gefunden wurde (BUA, 1994).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Lebensmittel	Konzentration	Quelle
Pflanzenöl, erhitzt	5 - 163 µg/l	Ghilarducci & Tjeerdema, 1995

Alle anderen Angaben beziehen sich auf Getränke; es gibt Hinweise auf das Vorkommen in Tomaten (BUA, 1994)

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Keine Informationen vorliegend.

4. Wirkeigenschaften (RTEC-Nr.: AS1050000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	26	mg/kg		unlistd	5

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	200	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Mensch	LCLo	153	ppm	10M	unlistd	RTECS
inhalativ	Kind	TCLo	300	ppb	2H		RTECS
inhalativ	Mensch	LCLo	5500	ppb		unlistd	RTECS
inhalativ	Ratte	LC50	18	mg/m3	4H	unlistd	RTECS
inhalativ	Mann	TCLo	1	ppm			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Acrylamid kann während der Produktion und Nutzung zur Polymerherstellung über Abfallströme in die Umwelt gelangen, wovon aufgrund der PC-Eigenschaften die Kompartimente Wasser und Boden betroffen sind. Acrylamid und monomere Analoge haben eine hohe Mobilität und können leicht in das Grundwasser leachen, wo sie im tiefen Aquifer weite Strecken zurücklegen können. Bioabbau in den oberen Bodenschichten sollte – basierend auf experimentellen Daten – innerhalb weniger Wochen erfolgen.

Fazit:

Die Substanz weist keine ausgesprochene Boden-Pflanzen-Relevanz auf, sondern zeigt Versickerungspotential in das Grundwasser, so daß sie nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft wird.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Reaktives Monomer und Zwischenprodukt in der Produktion org. Chemikalien; Polymer oder Copolymer; Farbstoffe; Bodenbehandlungsmittel; Abfall- und Klärschlammbehandlung

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

2040 g/l bei 25°C (BUA, 1992)

1.2.2 Dampfdruck:

0,039 hPa bei 40°C (BUA, 1992)

1.2.3 logPow

-1,65 bis -0,67 (BUA, 1992)

1.2.4 Koc-Wert

Koc	Bemerkung	Sorption	Quelle
	Bodendünnschichtchromatographie stationäre Phase: lehmiger Feinsand; Lehm, schluffiger Lehm, toniger Schluff mobile Phase: dest. Wasser, Meerwasser bzw. Teichwasser	relativ mobil (nach Hellig & Turner, Vergleichssubstanz: Fenac) relative Migrationsfähigkeit in den jeweiligen Böden ergab sich wie folgt: lehmiger Feinsand > Lehm > schluffiger Lehm > toniger Schluff. Hierbei bestand eine negative Korrelation zwischen Migrationsfähigkeit und Gehalt an organischer Substanz.	BUA, 1992
	Simulation der drei Adsorptionsmechanismen: kationische, anionische und hydrophobe Bindung mit sterilisiertem Acrylamid-haltigem Flusswasser unter Zusatz von nicht sterilisierten synthetischen Harzen, sowie Schwarztorf und Aktivkohle. 7-tägige Versuchsdauer	Bei den synthetischen Harzen und Tonmineralen keine Acrylamidabnahme. Weder biologischer Abbau noch Adsorption traten auf. Bei den Zusätzen von Schwarztorf bzw. Aktivkohle (beide nicht sterilisiert) war eine Konzentrationsabnahme feststellbar. Bei Schwarztorf: erst nach 24 h (biologischer Abbau) Aktivkohle: begrenzte Sorptionsfähigkeit abhängig vom pH-Wert. nach 4 h eine Konzentrationsabnahme von 70%, die über folgenden 230 Stunden konstant blieb (Gleichgewichtseinstellung).	BUA, 1992
		nach Blume (1990): Sorption des Acrylamids an die organische Substanz in Böden und an Tonmineralien sehr gering.	

1.3 Verhalten im Boden

Acrylamid und monomere Analoge haben eine hohe Mobilität und können leicht in das Grundwasser leachen, wo sie im tiefen Aquifer weite Strecken zurücklegen können. Bioabbau in den oberen Bodenschichten sollte – basierend auf experimentellen Daten – innerhalb weniger Wochen erfolgen.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Acrylamid kann theoretisch während der Produktion und Nutzung zur Polymerherstellung über Abfallströme in die Umwelt gelangen, wovon aufgrund der PC-Eigenschaften die Kompartimente Wasser und Boden betroffen sind.

1.4.1 Oberflächenwasser

- Eine Monitoring-Studie zu Acrylamid in der Nähe von 5 Industriestandorten einschließlich Acrylamid-Hersteller in England zeigte nur in einem Fall eine Konzentration bei 1,5 ppm. In anderen Fällen konnten – ohne Quellenidentifizierung – Konzentrationen zwischen 0,03 – 3,4 ppb gefunden werden (HSDB). Direkt an einer Einleitungsstelle lag die Konzentration bei 1,2 µg/l; unterhalb von Einleitern („effluent“) konnten Konzentrationen im Bereich von 0,3 – 0,7 µg/l nachgewiesen werden (BUA-Bericht, 1992; Zitate aus 1970-1980).
- In Schweden (Vadbäken) konnten im Herbst unmittelbar unterhalb eines Herstellers Konzentrationen von 92 mg/l gefunden werden; im Dezember dahingegen waren die Konzentrationen bereits auf weniger als 0,1 mg/l zurückgegangen. An einem sehr weit flußabwärts gelegenen Punkt lag die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,005 mg/l.
- Im Flußwasser in Nachbarschaft zu einem Hersteller erreichten die Konzentrationen Werte von 0,31 mg/l, während sie flußabwärts unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,005 mg/l lagen.

1.4.2 Grund- und Trinkwasser:

Fälle von Vergiftungen liegen vor. Beispielsweise konnte im Trinkwasser in England eine Konzentration von 0,75 ppb nachgewiesen werden. Eine in 1978 in Devon durchgeführte Untersuchung zeigte Konzentrationen von < BG (0,2 µg/l) bis 4,5 µg/l. Auf der anderen Seite konnte in einer amerikanischen Studie von 1979, in der Acrylamid probeweise für 24 h als Flockungsmittel zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wurde, bei einer Nachweisgrenze von 1 µg/l kein Acrylamid nachgewiesen werden (BUA-Bericht, 1992).

1.4.3 Boden

Im Boden oder Sediment in der Nähe eines Herstellers konnte 1977 in den USA kein Acrylamid (Nachweisgrenze 20-80 µg/kg) nachgewiesen werden.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze
--

Es liegen keine Informationen vor

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Informationen vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: AS3325000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	124	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Ratte	LD50	400	mg/kg			RTECS
dermal	Kaninchen	LD50	1680	ul/kg			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Konzentrationen von bis zu 100 ppm werden in verschiedenen Böden innerhalb von 2 Tagen abgebaut (Donberg et al., 1991, 1992). Dabei werden über 50% des radioaktiven Materials nach 6 Tagen als CO₂ wiedergefunden. Höhere Konzentrationen werden langsamer abgebaut, was auf eine Hemmung der mikrobiellen Aktivität hinweist. Die HWZ kann mit ca. 30 d angegeben werden (BUA). Von daher ist eine signifikante Akkumulation in Böden und Sedimenten nicht zu erwarten.

Fazit:

Aufgrund einer sehr geringen Bodenrelevanz ist die Substanz nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration einzustufen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Fast ausschliessliche Nutzung als Monomer bei der Herstellung verschiedener polymerer Materialien; teilweise Einsatz als Vorläufer von Acrylamid und Adiponitril. Industrielles Zwischenprodukt.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

73.5 g/l at 20°C

1.2.2 Dampfdruck:

115 hPa bei 20°C, Kirk-Other (1991)

133.3 hPa bei 22.8°C, Verschueren (1983)

1.2.3 logPow

0.25 Pratesi et al. (1979)

1.2.4 Koc-Wert

Koc = 14,1 (berechnet aus logPow)

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Konzentrationen von bis zu 100 ppm werden in verschiedenen Böden innerhalb von 2 Tagen abgebaut (Donberg et al., 1991, 1992). Dabei werden über 50% des radioaktiven Materials nach 6 Tagen als CO₂ wiedergefunden. Höhere Konzentrationen werden langsamer abgebaut, was auf eine Hemmung der mikrobiellen Aktivität hinweist.

Die HWZ kann mit ca. 30 d angegeben werden (BUA)

1.3 Verhalten im Boden

Eine signifikante Akkumulation in Böden und Sedimenten ist nicht zu erwarten.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Einträge in die Umwelt können bei Herstellung sowie teilweise durch Migration aus den Polymeren stattfinden, wobei dieses bei Nutzung, Lagerung und Transport sowie bei der Entsorgung erfolgen kann. Es liegen umfangreiche Daten zu Emissionen vor. Im Gleichgewicht verteilt sich die Verbindung zu 66% in der Luft und 33% im Wasser; die Belastungen der anderen Kompartimente sind zu vernachlässigen.

1.4.1 Atmosphäre

Die troposphärischen HWZ liegen für die Reaktion mit Ozon zwischen 84 und 131 Tagen (Munshi et al. (1989), Atkinson et al. (1982), Hoechst (1994)) und für die Reaktion mit Hydroxylradikalen bei 4,1 – 5 Tagen (Hansen & Zetsch (1982), Edney et al. (1982), Hoechst (1994))

Die folgende Tabelle gibt nur eine repräsentative Auswahl für europäische Probenahmeorte wieder:

Probenahmeort	Konzentration (ug/m ³)	Weitere Details	Quelle
Deutschland	0.9 (Mittelwert)	Acrolein-Produktion und Verwendung	BUA (1995)
Frankreich	5000 - 48400	In der Nähe von Tanks und Entwässerungssystemen bei der Herstellung	Cicollella et al. (1981) Krill and Sonzogni (1986)
Deutschland	0.01 - 10.4	Städtische Luft	Schenck (1986)
Deutschland	0.002	Unbelastete Luft	Schenck (1986)

1.4.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration (ug/L)	Weitere Details	Quelle
Potomac, USA	Nicht nachweisbar	N.G.: 10 ug/l	Hall et al. (1987)
Wisconsin, Brunnenwasser	Nicht nachweisbar	N.G.: 0.1-3 ug/l	Krill und Sonzogni (1986)
USA, Acrylnitril-Produktion	< 0.1	N.G.: ca. 1 ug/l	Going et al. (1978)
USA, Acrylnitril-Produktion	0.8	N.G.: ca. 1 ug/l	Going et al. (1978)
USA, Faserhersteller	3500	N.G.: ca. 1 ug/l	Going et al. (1978)
USA, Nitril-Elastomer-Herstellung	Bis zu 4300	N.G.: ca. 1 ug/l	Going et al. (1978)
Michigan, USA	0.07×10^{-3}		Ramstad und Nicholson (1982)
Japan, Oberflächenwasser samples (75)	Nicht nachweisbar	N.G.: 2 ug/l	Japanese Environment Agency, 1991

1.4.3. Boden

Es kann davon ausgegangen werden, dass in Europa die landwirtschaftliche Nutzung von mit Acrylnitril kontaminiertem Klärschlamm nicht stattfindet, da der entsprechende Klärschlamm aus der Produktion und Anwendung verbrannt wird. Hauptbeiträge einer möglichen Bodenbelastung erfolgen durch nasse oder trockene Deposition in unmittelbarer Nachbarschaft zu entsprechenden Herstellungsbetrieben.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Das EUSES-Modell berechnet regionale Konzentrationen sowie die anschliessende tägliche Aufnahme:

Regionale Konzentrationen in Pflanzen-Wurzeln (mg/kg):	3.76×10^{-5}
Regionale Konzentrationen in Blättern (mg/kg):	1.66×10^{-5}
Regionale Konzentrationen in Gras (mg/kg):	1.66×10^{-5}

Tägliche Aufnahme durch Verzehr von Blättern (mg/kg/Tag): 2.84×10^{-7}
 Tägliche Aufnahme durch Verzehr von Wurzelteilen (mg/kg/Tag): 2.06×10^{-7}

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften

Spezies	Route	Toxizität
Maus	Inhalation	LC ₅₀ 300 mg/m ³ /4 h
Ratte	Inhalation	LC ₅₀ 470 mg/m ³ /4 h
Ratte	Inhalation	LC ₅₀ 1030 mg/m ³ /4 h
Ratte	Inhalation	LC ₅₀ 1210 mg/m ³ /4 h
Meerschweinchen	Inhalation	LC ₅₀ 990 mg/m ³ /4 h
Maus	Oral	LD ₅₀ 28-48 mg/kg
Meerschweinchen	Oral	LD ₅₀ 50-85 mg/kg
Ratte	Oral	LD ₅₀ 72-186 mg/kg
Kaninchen	Oral	LD ₅₀ 93 mg/kg
Maus	Intraperitoneal	LD ₅₀ 47-50 mg/kg
Ratte	Intraperitoneal	LD ₅₀ 65-100 mg/kg
Maus	Subkutan	LD ₅₀ 25-50 mg/kg
Maus	Subkutan	LD ₅₀ 35 mg/kg
Hamster	Subkutan	LD ₅₀ 60 mg/kg
Ratte	Subkutan	LD ₅₀ 80-96 mg/kg
Ratte	Subkutan	LD ₅₀ 100 mg/kg
Meerschweinchen	Subkutan	LD ₅₀ 130 mg/kg
Meerschweinchen	Dermal	LD ₅₀ 260-960 mg/kg
Ratte	Dermal	LD ₅₀ 148-282 mg/kg
Kaninchen	Dermal	LD ₅₀ 226 mg/kg
Kaninchen	Intravenös	LD ₅₀ 69 mg/kg
Meerschweinchen	Intravenös	LD ₅₀ 72 mg/kg

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Aufgrund der relativ hohen Verflüchtigungsrate und Mobilität sowie einer mittleren Abbaubarkeit im Boden ist nur von lokalem Vorkommen im terrestrischen Kompartiment auszugehen, nicht jedoch von signifikantem diffusen Eintrag. Bei Punktquellen (Produktionsstätten) werden Konzentrationen von 2-200 µg/kg gemessen (HSDB, wahrscheinlich weitere Messungen in vergleichbaren Bereichen).

Im allgemeinen sind Konzentrationen von Benzol im Boden gering, es werden Werte bis zu 0,06 µg/l (??) nachgewiesen, obwohl örtlich höhere Konzentrationen auftreten können (BUA-Bericht 24, 1988).

In einigen Lebensmitteln wurde Benzol nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert.

Fazit:

Da Benzol in Boden nur örtlich in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden kann, desweiteren ein Abbaupotential vorliegt, sollte die Verbindung im Rahmen dieses Vorhabens keine weitere Berücksichtigung finden. Diese Aussage deckt sich mit der Schlußfolgerung von Jensen & Endres (Ziel: Auswahl von Schadstoffen für künftige chemische Analytik; LfU/UBA-Report), BTX-Aromaten nicht als prioritäre luftbürtige Stoffe mit Bodenrelevanz einzustufen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Treibstoff, Zwischenprodukt, Lösungsmittel und Extraktionsmittel

Geringes Vorkommen in der Natur. Bestandteil des Rohöls (maximal 0,4 g). Entsteht bei der unvollständigen Verbrennung organischer Verbindungen. Wird aus Rohöl als Reinbenzol gewonnen. Fällt in der Mineralölindustrie an. Benzol wird in der chemischen Industrie als Basis für aromatische Zwischenprodukte sowie für die Gruppe der cycloaliphatischen Verbindungen. Herstellung von Kunststoffen, synthetischer Kautschuk, Farbstoffe, Farben und Lacke, Harze, Waschmittelrohstoffe und Pflanzenschutzmittel.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

1,77 g/l (25 °C) (BUA)

1.2.2 Dampfdruck:

99,6 hPa (20 °C) (BUA)

1.2.3 logPow

2,10 (BUA)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
31	lehmgiger Brennholzschlick		HSDB
31,7-143			HSDB
83			HSDB
98	berechnet (log Kow = 2,13)		HSDB
		hohe Mobilität	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

In basenreicher Parabraunerde wird ein DT50-Wert von etwa 10 Wochen (Initialkonz: 20 ppm) beobachtet.

1.3 Verhalten im Boden

Bei Eintrag auf/in den Boden tritt eine schnelle Verflüchtigung auf. Der nicht-verflüchtigte Anteil leacht aufgrund der hohen Mobilität in das Grundwasser; in basenreicher Parabraunerde wird ein DT50-Wert von etwa 10 Wochen (Initialkonz: 20 ppm) beobachtet. Benzol tendiert nicht zu einer Akkumulation im Boden. Benzol ist im MITI-Test leicht abbaubar.

Aufgrund des Dampfdrucks sollte die Verflüchtigung von Bodenoberflächen und anderen Oberflächen schnell verlaufen. (HSDB).

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Da Benzol in verschiedensten Produkten als Additiv enthalten ist, als Lösungs- und Extraktionsmittel sowie im Treibstoff eingesetzt wird und darüber hinaus in verschiedenen Verbrennungsprozessen entstehen kann, ist sowohl ein lokales als auch ein diffuses Vorkommen (ubiquitär auftretender Stoff, siehe auch Hintergrundwerte) - insbesondere im Kompartiment Luft - zu beobachten. Ebenfalls zu berücksichtigen sind Emissionen durch Unfälle und aus Altlasten. Eine "indirekte" Produktion kann beispielsweise in der Nicht-Eisen Metallverarbeitung, im Bergbau, in der Textilindustrie sowie in der Holzverarbeitung entstehen.

1.4.1 Atmosphäre

Die Anzahl der Messungen ist mannigfaltig, deshalb nur wenige Beispiele:

- a) die Umgebungsluft in 39 US Städten an Werktagen wurden über 3 Jahre (1984-86) im Sommer gemessen; Konzentrationen im Bereich 4,8-35 ppb; Mittelwert: 12,6 ppb. (HSDB)
- b) langjährige landesweite Mittelwerte in Deutschland (veröffentlicht 1982) liegen bei 1-10 µg/m³.

1.4.2 Oberflächenwasser

Konzentrationen in Süß- und Trinkwasser liegen im allgemeinen unter 0,1 - 1 µg/l (BUA-Bericht, 1988). Bei einer Zusammenstellung von EU-weiten Monitoring-Daten aus den Jahren 1995-98 (COMMPS-Bericht, DG XI) wurde in den Mitgliedsstaaten D, DK, F und GB Benzol erhoben. Von insgesamt 2575 Messungen lagen 28 über der Bestimmungsgrenze. Wegen mangelnder Relevanz und Repräsentativität der positiven Befunde wurde Benzol nicht in die Liste von Kandidatenstoffen für gewässerrelevante Stoffe in der EU aufgenommen.

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Beispiel: Kalk-Aquifer (UK) in verschiedene Entfernungen des Grundwassers von einer Tankstelle: 1-10 ppb (210 m), > 250 ppb (120 m), 1250 ppb (10m) (HSDB). Im Bereich Regensburg wurde im Grundwasser an 8 Pegeln Werte von 0,01 - 0,03 µg/l gefunden; an kontaminierten Standorten allerdings Werte von 161 µg/l (BUA-Bericht, 1988).

1.4.4 Boden

Aufgrund der relativ hohen Verflüchtigungsrate und Mobilität sowie einer mittleren Abbaubarkeit im Boden ist nur von lokalem Vorkommen im terrestrischen Kompartiment auszugehen, nicht jedoch von signifikantem diffusen Eintrag. Bei Punktquellen (Produktionsstätten) werden Konzentrationen von 2-200 µg/kg gemessen (HSDB, wahrscheinlich weitere Messungen in vergleichbaren Bereichen). Im allgemeinen sind Konzentrationen von Benzol im Boden gering, es werden Werte bis zu 0,06 µg/l (??) nachgewiesen, obwohl örtlich höhere Konzentrationen auftreten können (BUA-Bericht 24, 1988)

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)

2 Spezies von Makroalgen: 20 ppb (HSDB)
Keine weiteren Informationen erhältlich.

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

in Milchprodukten, Getreide u .ä. nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Informationen vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. CY1400000)

Kann über den Luftpfad (verkehrsreiche Zonen, Tankstellen, in Nachbarschaft zu entsprechenden Industrieunternehmen, Tabakrauch) oder das Trinkwasser (unwahrscheinlich, da aufbereitet; jedoch: 1982 in USA in aufbereitetem Grundwasser in 0,6% der Proben positive Befunde mit einer mittleren Konzentration von 3 ppb; in der Regel jedoch < 0,3 ppb) erfolgen.

Es wird geschätzt, dass etwa 75% der Bevölkerung aufgrund des ubiquitären Auftretens von Benzol mit dieser Chemikalie exponiert sind (HSDB).

Auf die kanzerogenen Eigenschaften wird im folgenden nicht eingegangen.

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	930	mg/kg			RTECS
oral	Mann	LDLo	50	mg/kg			RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen		20	mg	24H MOD		RTECS
dermal	Kaninchen	LD50	>9400	µl/kg			RTECS
dermal	Kaninchen		15	mg	24H open MLD		RTECS

4.3. Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Mensch	LCLo	65	mg/m3	5Y		RTECS
inhalativ	Mensch	LCLo	2	pph	5M		RTECS
inhalativ	Ratte	LC50	10000	ppm	7H		RTECS
inhalativ	Mensch	TCLo	100	ppm			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

„Aufgrund der berechneten Bodensoptionskoeffizienten kann Biphenyl als ein im Boden mobiler Stoff betrachtet werden. Trotz der Mobilität ist wegen der mikrobiellen Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen keine nennenswerte Geoakkumulation zu erwarten.“ (BUA-Bericht)

Fazit:

Die Verbindung weist keine ausgesprochene Boden- und/oder Pflanzenrelevanz auf, so daß sie nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft werden kann.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Vorprodukt von Gerbstoffen, Emulgatoren, Pflanzenschutzmitteln, Kunststoffvor- und hilfprodukten, z.B. Lichtschutzmitteln und als Lösemittel bei der Herstellung von Arzneimitteln. Als Wärmeträger in Heizsystemen für technische Anlagen, als Farbstoffträger und als Konservierungsmittel für Zitrusfrüchte. Vorkommen im Steinkohleteer, im Rohöl und dem daraus gewonnenen Dieselkraftstoff und leichten Heizöl sowie im Erdgas.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

4,45 mg/l (20 °C) (BUA)

1.2.2 Dampfdruck:

0,04 hPa (20 °C) (BUA)

1.2.3 logPow

gemessen: 4,04; 3,90; 3,88

berechnet: 4,09; 4,03; 3,98

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
7900 – 10700, 18000	berechnet, Korrelation zwischen Koc und der in einer RP-HPLC bestimmten Retentionszeit.	Nach Swann et al. und Briggs: immobilisierter Stoff im Boden	BUA
log Koc 2,94-3,52	drei Böden, experimentell		HSDB
log Koc 3,16	fünf Böden, experimentell		HSDB
log Koc 3,03	berechnet	Niedrige bis geringfügige Mobilität	HSDB

Biphenyl wird stärker an die organische Substanz (Humus) als an die Tonmineralfraktion (Lehm) sorptiv gebunden. Die Flüchtigkeit aus Böden ist gering. (BUA)

1.3 Verhalten im Boden

„Aufgrund der berechneten Bodensorptionskoeffizienten kann Biphenyl als ein im Boden immobilisierter Stoff betrachtet werden. Trotz der Immobilität ist wegen der mikrobiellen Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen keine nennenswerte Geoakkumulation zu erwarten.“ (BUA-Bericht)

1.4 Vorkommen in der Umwelt

"Eine Hydrolyse von Biphenyl unter Umweltbedingungen ist nicht zu erwarten. Zum photochemischen Abbau von freiem Biphenyl in Wasser liegen keine Angaben vor. Untersuchungen zum anaeroben Abbau in Wasser sind nicht erforderlich, da diesen Abbauwegen aufgrund der guten biologischen Abbaubarkeit in aeroben Zonen keine Relevanz zukommt."

1.4.1 Atmosphäre

Messungen erscheinen nicht sinnvoll, da die Eintragskonzentrationen in die Atmosphäre wahrscheinlich unter der Nachweisgrenze liegen. Biphenyl wird außerdem photochemisch-oxidativ in einer HWZ von ca. 2 Tagen abgebaut.

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Finnland, 1985 USA, 1986	1,7 – 62 ng/m ³	
Büroluft vor und nach starkem Rauchen	27 und 182 ng/m ³	
Schweiz, 1985	0,001 – 0,026 µg/l	im Regen

1.4.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Rhein (BRD, 1979-1983)	0,001 – 0,2 µg/l	

für Sediment von mit Abwässern belasteten Gewässern

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Norwegen, 1976	0,005 – 0,376 mg/kg	
USA, 1976	1 – 2 mg/kg	
USA, 1983	0,026 – 0,31 mg/kg Trockengewicht	

1.4.3 Boden

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Ölförderungsgebiet, USA	n.n. – 0,013 mg/kg	

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

Art	Wert	weitere Details
Chlorella fusca (Grünalge)	log BCF 3,43 (Trockengewicht)	1 Tag Exposition

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Art	Konzentration	weitere Details
Früchte	220 mg/kg (Schale) Gesamtfrucht 3,9 mg/kg (Fruchtfleisch) Gesamtfrucht	

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Informationen vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. DU8050000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	2140	mg/kg			RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	>5010	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Ratte	LC	>200	mg/m3		unlistd	RTECS
inhalativ	Mensch	TCLo	4400	ug/m3			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

DEGBE-Konzentrationen wurden in der kommunalen Kläranlage von Göteborg, Schweden, gemessen. Im Einlauf lagen die Konzentrationen bei 42 und 91 µg/l (1990 und 1991, Paxéus et al. 1992) mit einer Maximalkonzentration von 300 µg/l. Die Konzentrationen im Auslauf liegen im Bereich von "nicht nachweisbar – 3 µg/l. (Clark et al. 1991). Andere Informationen liegen nicht vor.

Fazit:

Die Verbindung sollte nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration herangezogen werden, da sie nicht offensichtlich keine ausgesprochene Umweltrelevanz hat. Sollten weitere Hinweise zur Umweltrelevanz auftreten, so sollten die Empfehlungen ggf. entsprechend geändert werden; zur Zeit liegt jedoch kein Bedarf vor.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Die Verbindung hat einen weiten Anwendungsbereich als (Ko-)Lösungsmittel in Farben, Tinte, Detergentien, Reinigungsmitteln. Die Hauptfunktion dabei ist die eines Lösungsvermittlers zwischen wässrigen und nicht-wässrigen Systemen.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

mischbar

1.2.2 Dampfdruck:

0.027 hPa bei 20 °C

1.2.3 logPow

0.56

1.2.4 DT50-Wert (Boden)

DEGBE ist "inherently" bioabbaubar; in Wasser leicht abbaubar.

1.3 Vorkommen in der Umwelt

DEGBE-Konzentrationen wurden in der kommunalen Kläranlage von Göteborg, Schweden, gemessen. Im Einlauf lagen die Konzentrationen bei 42 und 91 µg/l (1990 und 1991, Paxéus et al. 1992) mit einer Maximalkonzentration von 300 µg/l. Die Konzentrationen im Auslauf liegen im Bereich von "nicht nachweisbar – 3 µg/l. (Clark et al. 1991).

Andere Informationen liegen nicht vor.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Informationen vor

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. **Wirkeigenschaften**

4.1 **Orale Toxizität**

4.1.2 **Akut**

Route	Spezies	LD50	Einheit	Quelle
Oral	Gefütterte Ratte	9623	mg/kg KG	Eastman Kodak Co. 1984A
Oral	Ratte, nicht gefüttert	7292	mg/kg KG	Eastman Kodak Co. 1984A
Oral	Maus, gefüttert	5526	mg/kg KG	Eastman Kodak Co. 1984A
Oral	Maus, nicht gefüttert	2406	mg/kg KG	Eastman Kodak Co. 1984A

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Die Substanz ist in nicht-adaptierten Böden nicht gut abbaubar; es werden HWZ von 2 – 18 Monaten angegeben. Entsprechend kann der Stoff sowohl unter Altlasten als auch nach Klärschlammapplikation im Boden gefunden werden. Der Hauptanteil verflüchtigt von der Bodenoberfläche, könnten dann jedoch von Pflanzen aufgenommen werden. Grundsätzlich ist ein Transfer in die Pflanze möglich; experimentelle Erfahrungen liegen im Bereich von Pflanzenkläranlagen vor, in denen jedoch eine im Vergleich zum Boden unterschiedliche Bioverfügbarkeit vorliegt.

Fazit:

Die Substanz sollte in das weitere Ableitungsprocedere einbezogen werden, wobei jedoch bereits an dieser Stelle deutlich wird, daß weitere gezielte experimentelle Untersuchungen zur Quantifizierung der Pflanzenaufnahme sowie zur Differenzierung zwischen den Pfaden Boden-Wurzel und Boden-Atmosphäre-Blätter durchgeführt werden müssen. Die abschließende Entscheidung über eine Ableitung eines Prüfwertes ist an dieser Stelle noch nicht möglich.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

0,207 g/l (20 °C) (BUA)

1.2.2 Dampfdruck:

11,73 hPa (20 °C) (BUA)

1.2.3 logPow

berechnet: 2,855; 2,81; 2,83; 2,84; 2,86; 2,80;

gemessen. 2,84; 2,46; 2,84; 2,98 ± 0,02; 2,98 ± 0,04; 3,00; 2,898 ± 0,004

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
313.1	Schluffiger Lehm (1.49% Corg)		HSDB
146.5	McLaurin sandiger Lehm (0.66% Corg)		HSDB
0.295 (Gleichgewichtssorptionskonstante. (Ks))	Eustis Feinsand (13 g/kg Ton, 32 g/kg Schluff, 955 g/kg Sand, 3.9 g/kg Corg)		HSDB
0.09 (Gleichgewichtssorptionskonstante. (Ks))	Tampa (6 g/kg Ton, 23 g/kg Schluff, 971 g/kg Sand, and 1.3 g/kg Corg)	Koc= 76 und 69	HSDB
0.014	Borden (98% Sand, 1% Schluff, 1% Ton, 0.29% Corg)	Koc= 4.8 and 81	HSDB
10.20	Mt. Lemmon (60.3% Sand, 24.0% Schluff, 15.7% Ton, 12.6% Corg)		HSDB
		Sehr hohe Mobilität im Boden	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Im MITI-Test wird Chlorbenzol als nicht abbaubar eingestuft; im Boden ist von daher ebenfalls nicht mit einer guten Abbaubarkeit zu rechnen. In einer EPA-Studie (1975, siehe BUA-Bericht 54) wird die Persistenz in nicht-adaptierten Böden mit 2 bis 18 Monaten angegeben.

Abbau nach BBA-Richtlinie IV, 4-1 zeigt, dass der Hauptteil der Verbindung nach 3 Tagen verflüchtigt. Im Luftraum der Inkubationsgefäße befinden sich nach 3 d 57% Chlorbenzol und 15% CO₂; im Boden sind 11% extrahierbar und 13% NER.

Ein bepflanzte Bodensäule wird mit kontaminiertem Abwasser (0,35 mg/l bzw. 0,21 mg/l) beschickt. Nach 28 Wochen wird im Ablauf 3%, in der Umgebungsluft (verflüchtigt) 14% nachgewiesen. 84% sind abgebaut.

1.3 Verhalten im Boden

siehe oben

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1.4.1 Atmosphäre

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Leverkusen	1,5 mg/m ³	Jahresmittelwert, 1986
Rhein-Ruhr-Gebiet	Unterhalb NG von 0,4 µg/m ³	1989
Niederlande	0,28 – 0,47 µg/m ³	1979 - 81
USA, Virginia	< NG – 1,68 µg/m ³	1987

1.4.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Rhein von Basel bis Lobith	< 0,1 – 0,3 µg/l	1981-84, Mittelwerte
Rhein bei Wiesbaden		Rheinmitte, Mainfähne, 1982-84
Rhein bei Düsseldorf	< 0,01 – 0,07 µg/l	1982-86
In einer EU-weiten Monitoring-Studie	Nicht nachgewiesen	1995-97

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Region Niagara Falls, NY	0,01 – 0,06 µg/l	In der Nähe des früher als Haus- und Industriemüll genutzten Love Canal, Niagara, 1980
USA	In einer von 945 Proben positiv	Bundesweite Studie, 1981-82

Kann durch Trinkwasseraufbereitung gut entfernt werden

1.4.4 Boden

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Hengelo, NL	2,2 mg/kg	Kontaminierter Boden, bis Bodentiefe 50 cm.
	Verschiedene Untersuchungen zum Abbau liegen vor; keine Monitoring-Daten im „klassischen“ Sinn	Kann aus anaerobem Abbau von HCH und Tri- und Dichlorbenzolen entstehen

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)

In Liliengewächse, die in Modellkläranlagen eingesetzt wurden, konnte Chlorbenzol nach einjähriger Versuchsdauer bei einer Ausgangskonzentration im Abwasser von 327 – 1790 µg/l in den Stengeln mit 5 +/- 9 mg/kg und in den Blättern mit weniger als 1 mg/kg (bez. auf Frischgewicht) nachgewiesen werden (BUA-Bericht 54, 1990)

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. CZ0175000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.2 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	1110	mg/kg			RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Dermal	Kaninchen	LD	>2200	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LC50	2965	ppm		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Meßwerte über Konzentrationen im Boden liegen nicht vor; es ist nicht mit nennenswerten Einträgen zu rechnen.

In der EU wird nur in F das Sediment überwacht an insgesamt 12 Meßstellen. Die Zahl der Messungen (1994-97) liegt bei 23, wobei bei keiner oberhalb der Bestimmungsgrenze Chloroform nachgewiesen werden konnte.

Die Verbindung wird als Lösungsmittel, als Zwischenprodukt (Farbstoffe, Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel, Duftstoffe) und als Kältemittel eingesetzt.

Fazit:

Es ist nicht mit einer ausgesprochenen Umweltrelevanz sowie entsprechend mit einer Boden- und Pflanzenrelevanz zu rechnen, so daß die Verbindung nicht als prioritär für die Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration angesehen werden kann.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Lösungsmittel, Zwischenprodukt (Farbstoffe, Arzneimittel, Pflanzenschutzmittel, Duftstoffe), Kältemittel.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

0,82 Masse-% (20°C)

7,950 mg/l (25 °C) (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

212,7 mbar (20 °C)

197 mm Hg (25 °C) (HSDB)

1.2.3 logPow

1,8998

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
	Torfmoos	sehr mobil	HSDB
	Lehm	weniger mobil	HSDB
	Dolomit Kalkstein	sehr wenig mobil	HSDB
	Sand	sehr wenig mobil	HSDB
34	2 Böden	In der selben Studie wurde bei 3 anderen Böden mit niedrigstem organischen Kohlenstoffgehalt keine nennenswerte Adsorption gemessen.	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Ist nach Adaptation der Organismen, und dann nur schwer abbaubar. Die Verbindung ist anaerob abbaubar, in Gegenwart methanogener Stämme wurden von der 2. bis 16. Woche nach Inkubation die Konzentrationen auf ¼ reduziert.

1.3 Vorkommen in der Umwelt

1.3.1 Atmosphäre

Die Troposphäre ist eine Senke für Chloroform, eines der klimarelevanten Gase.

1.3.2 Oberflächenwasser

Chloroform wird in den EU-Mitgliedsstaaten AU, D, DK, E, F, GB, GR, LUX und NL überwacht an 575 Meßstellen. Von insgesamt 11498 Messungen sind 4480 positiv (Zeitraum 1994-97, COMMPS-Studie) mit einer mittleren Konzentration (arith. Mittelwert) von 0,79 µg/l.

1.3.3 Grund- und Trinkwasser:

Es liegen keine Angaben vor

1.3.4 Boden

Messwerte über Konzentrationen im Boden liegen nicht vor; es ist nicht mit nennenswerten Einträgen zu rechnen.

In der EU wird nur in F das Sediment überwacht an insgesamt 12 Meßstellen. Die Zahl der Messungen (1994-97) liegt bei 23, wobei bei keiner oberhalb der Bestimmungsgrenze Chloroform nachgewiesen werden konnte.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Informationen vor

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

3.1 Lösungsmittel-Höchstmengen VO:

Art des Lebensmittels	Höchstmenge	Bemerkung
Lebensmittel allgemein	0,1 mg/kg	Siehe auch WeinV

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. FS9100000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	65	mg/kg			RTECS
Oral	Mann	LDLo	2514	mg/kg			RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	> 20	g/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Mensch	LCLo	25000	ppm	5M	unlistd	RTECS
Inhalativ	Mensch	TCLo	5000	mg/m3	7M		RTECS
inhalativ	Mensch	TCLo	10	mg/m3	1Y		RTECS
inhalativ	Ratte	LC50	47702	mg/m3	4H	unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Zum Vorkommen in der Umwelt liegen keine Angaben vor. Die Verbindung könnte bei der Produktion und Nutzung als Zwischenprodukt über Abfallströme in die Umwelt gelangen können.

Fazit:

Aufgrund der vermuteten sehr geringen Umweltrelevanz kann die Substanz nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration herangezogen werden.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Chemisches Zwischenprodukt in der Synthese von Dichloramid. Testreagenz für analytische Messungen während der Faserherstellung und medizinisches Desinfektionsmittel. Insbesondere die Ester-Verbindungen sind ein wichtiges Zwischenprodukt in der organischen Synthese. Desweiteren ist es ein reaktives Startmaterial zur Produktion von Glykolsäure, Dialkoxy- und Diaroxysäuren sowie von Sulfonamiden.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

mischbar (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

0,179 mm Hg bei 25°C (HSDB)

1.2.3 logPow

0,92 (HSDB)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
75	berechnet (mit einem logKow von 0,92).	Hohe Mobilität im Boden	

1.3 Vorkommen in der Umwelt

Es liegen keine Angaben vor. Die Verbindung sollte bei der Produktion und Nutzung als Zwischenprodukt über Abfallströme in die Umwelt gelangen können.

1.3.1 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Fluß Pols, Österreich 1989-1990	<3-522 µg/l	HSDB
Mur, Österreich 1989-1990	<3-17µg/l	HSDB

1.3.2 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
6 Trinkwasser-Behandlungsanlagen, Ort nicht spezifiziert	8-79 µg/l	1983-84
35 Trinkwasser-Behandlungsanlagen, Ort nicht spezifiziert	5,0-7,3 µg/l	1988
Leitungswasser, Japan 1987-1988	2,8-10,9 µg/l	
20 Trinkwasserproben	< 0,1 µg/l – 3,0 µg/L	Niederlande

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Trinkwasser, Cincinnati, OH	Positive Befunde ohne Angabe der Konzentrationen	1978 und 1980
2 Wasseraufbereitungsanlagen, Massachusetts	63,1-133 µg/l	

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Angaben vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Angaben vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. AG6125000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	2820	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	510	ul/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Aerober Abbau im Labor unter kontrollierten Bedingungen kann eindeutig nachgewiesen werden. Dichlormethan hat bei Schadensfällen, offenbar wegen seiner relativ guten biologischen Abbaubarkeit, zu keinen Beeinträchtigungen geführt, die über die Schadensherd selbst hinausgingen. In der Nähe von Verschmutzungsstellen können eindeutig erhöhte Bakterienaktivitäten festgestellt werden. Dichlormethan war nur in einer kleinen, eng umgrenzten Schadstoffzone feststellbar, jedoch nicht darüber hinaus. In dieses Erscheinungsbild passt die Beobachtung, dass bei allen bisher durchgeführten Bodenluftuntersuchungen häufiger höhere Haloalkane gefunden wurden, jedoch nicht Dichlormethan (BUA-Bericht, 1986).

Fazit:

Da keine ausreichende Bodenrelevanz vorliegt, wird die Verbindung nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Dichlormethan befindet sich in Haarsprays, Sprühfarbdosen, in Farbentfernern. Es wird verwendet zur Entfettung von Metallen und Kunststoff-Formen, als industrielles Prozesslösemittel bei der Herstellung von photographischen Filmen, als Entfettungs- bzw. Entlackungsmittel bei der Produktion elektronischer Bauteile, als Blähmittel für Schäume (z.B. für Urethanschäume), als Extraktionslösemittel (z.B. in der Pharmaindustrie, zur Gewinnung von Fetten, zur Gewinnung von Hopfen- und Gewürzinhaltsstoffen, zur Entcoffeinierung von Kaffee, bei der Entparaffinierung von Erdölfraktionen), als Wärmeübertrager, als Lösemittel bei der Tablettenbeschichtung in der Pharmaindustrie und bei der Herstellung von Klebstoffen (z.B. für Kunstglas), als Reinigungsmittel im graphischen Gewerbe, u.s.w.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

1,3702 Masse-% (20 °C) (BUA)

1.2.2 Dampfdruck:

475,3 x 10² hPa (20 °C) (BUA)

400 mm Hg (24,1 °C) (HSDB)

1.2.3 logPow

1,25

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
48	Berechnet aus logKom (gemessen?)		

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Aerober Abbau im Labor unter kontrollierten Bedingungen kann eindeutig nachgewiesen werden. Dichlormethan hat bei Schadensfällen, offenbar wegen seiner relativ guten biologischen Abbaubarkeit, zu keinen Beeinträchtigungen geführt, die über die Schadensherd selbst hinausgingen. In der Nähe von Verschmutzungsstellen können eindeutig erhöhte Bakterienaktivitäten festgestellt werden. Dichlormethan war nur in einer kleinen, eng umgrenzten Schadstoffzone feststellbar, jedoch nicht darüber hinaus. In dieses Erscheinungsbild passt die Beobachtung, dass bei allen bisher durchgeführten Bodenluftuntersuchungen häufiger höhere Haloalkane gefunden wurden, jedoch nicht Dichlormethan (BUA-Bericht, 1986).

1.3 Verhalten im Boden

siehe 1.3

1.4 Vorkommen in der Umwelt

"Bei Dichlormethan handelt es sich um eine Umweltchemikalie, die bei ihrer Verwendung nahezu vollständig in die Umwelt gelangt."

Es ist unter Umweltbedingungen nicht hydrolisierbar.

Biologisch abbaubar.

1.4.1 Atmosphäre

"Dichlormethan gelangt aufgrund seiner Flüchtigkeit in die Atmosphäre und wird dort weltweit verteilt."

Gemessene Konzentrationen in der Luft $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, in urbanen Gebieten bis ca. $15 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Es wird in der Atmosphäre durch die photochemisch indizierte Reaktion mit OH-Radikalen abgebaut. Dabei beträgt die Halbwertszeit 0,7 Jahre. Abbauprodukte sind CO, CO₂ und HCl.

1.4.2 Oberflächenwasser

"Das primär in Gewässern eingetragene Dichlormethan verflüchtigt sich überwiegend innerhalb von 2 Tagen in die Atmosphäre."

Halbwertszeit in Seen beträgt 33-38 Tage, in Flüssen ca. 36-48 Stunden.

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

"Von Schadensfällen abgesehen, sind in Grundwässern in der BRD keine Dichlormethan-Gehalte festgestellt worden."

1.4.4 Boden

Messwerte liegen nicht vor. Bei Schadensfällen konnte Dichlormethan nur an der unmittelbaren Kontaminationsstelle nachgewiesen werden. In weiterer Entfernung nicht mehr.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

keine Angaben

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. PA8050000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Mensch	LDLo	357	mg/kg			RTECS
Oral	Ratte	LD50	1600	mg/kg			RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LC50	20	g/m3			RTECS
Inhalativ	Mensch	TCLo	500	ppm	1Y-I		RTECS
Inhalativ	Mensch	TCLo	500	ppm	8H		RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Zur Akkumulation in Pflanzen wurde ausgeführt: aufgrund des niedrigen logPow-Wertes von 2,0 ist mit einer schwachen Bioakkumulation zu rechnen. Laut UBA liegen bei Stoffen, deren logPow < 2,7 ist, keine Hinweise auf ein nennenswertes Bioakkumulationspotential vor. Werte aus der Literatur zeigen nur bei einzelligen Algen einen höheren Bioakkumulationsfaktor an, was laut BUA-Bericht 12 auf eine reine Adsorption, nicht jedoch auf Inkorporation zurückzuführen ist.

Bodenkonzentrationen in einer Abfalllagune, die 20 Jahre zuvor aufgegeben worden war (Armee-Munitionsfabrik) betrugen 3 mg/kg (keine Angabe ob Feucht- oder Trockengewicht).

Fazit:

Die Boden- und Pflanzenrelevanz ist nicht ausgesprochen hoch, so daß die Verbindung nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft werden kann.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Dinitrotoluole sind keine Endprodukte. Zur Herstellung von Toluylendiamin (Ausgangskomponente zur Herstellung von Polyurethan), TNT als Zwischenprodukt und als Ausgangsmaterial für Farbstoffe.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

166 mg/l (Raumtemperatur)

1.2.2 Dampfdruck:

$0,79 \times 10^{-4}$ hPa (20 °C, BUA 1987)

$1,13 \cdot 10^{-4}$ hPa (20°C, Rippen, 1994)

1.2.3 logPow

2,0 (berechnet nach Chou und Jurs)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
282	Berechnet, Kenaga	Mäßig mobil	HSDB
250	berechnet	Mäßig mobil	Rippen 1994

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Es liegen keine detaillierten Angaben vor. Da die Substanz in der MITI-Liste als nicht abbaubar angegeben wird und sie häufig als altlastenrelevanter Stoff (insbesondere militärische Altlasten) diskutiert wird, kann von biologischer Nicht-Abbaubarkeit ausgegangen werden.

1.3 Verhalten im Boden

Der Stoff ist nicht leicht abbaubar und sollte aufgrund der relativ leichten Mobilität in das Grundwasser gelangen können.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Der Eintrag in die Umwelt aus industrieller Produktion und Verwendung erfolgt nahezu ausschließlich durch Abwässer. Auf Grund der geringen Flüchtigkeit ist nur ein geringer Übertritt aus dem Wasser in die Atmosphäre möglich.

1.4.1 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Oberflächenwasser (Rhein, NL)	0,3 µg/l	1979, Kläranlagen noch nicht gut ausgebaut
Ablauf Sprengstoffproduktion (USA)	0,19 µg/l	
Dokai Bay, Japan	206 µg/l	HSDB
Potomac River near Qauntico, VA, spring of 1986	<10 µg/l	HSDB
two brooks near Hirschhagen / Waldhof, Germany	3.1 and 13.0 µg/l	in the vicinity of munitions manufacture during World War II, HSDB
Clausthal-Zealand region, Germany	1.2 and 0.8 µg/l	again near previous munitions manufacture); HSDB
3 Messstellen, Elbe	ranged from 0.1 to 1.3 µg/l	HSDB

1.4.2 Grund- und Trinkwasser:

Es liegen (im alten BUA-Bericht von 1987) keine Angaben vor. Da es sich jedoch um einen altlasten-relevanten Stoff handelt, sollten Kontaminationen im Grundwasser auftreten.

HSDB:

In Trinkwasser wurde 2,4-Dinitrotoluol in nicht spezifizierten Konzentrationen und Probenahmestellen gefunden. Die Chemikalie konnte in Grundwasserproben in der Nähe einer Munitionsfabrik in Grand Island, NE, qualitativ nachgewiesen werden.

1.4.3 Boden

Bodenkonzentrationen in einer Abfalllagune, die 20 Jahre zuvor aufgegeben worden war (Armee-Munitionsfabrik) betrugen 3 mg/kg (keine Angabe ob Feucht- oder Trockengewicht).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

Aufgrund des niedrigen logPow-Wertes von 2,0 ist mit einer schwachen Bioakkumulation zu rechnen. Laut UBA liegen bei Stoffen, deren logPow < 2,7 ist, keine Hinweise auf ein nennenswertes Bioakkumulationspotential vor. Werte aus der Literatur zeigen nur bei einzelligen Algen einen höheren Bioakkumulationsfaktor an, was laut BUA-Bericht 12 auf eine reine Adsorption, nicht jedoch auf Inkorporation zurückzuführen ist.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. XT1575000)
--

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	268	mg/kg		unlistd	RTECS
oral	Ratte	LD50	268	mg/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Zur Akkumulation in Pflanzen wurde ausgeführt: aufgrund des niedrigen logPow-Wertes von 2,0 ist mit einer schwachen Bioakkumulation zu rechnen. Laut UBA liegen bei Stoffen, deren logPow < 2,7 ist, keine Hinweise auf ein nennenswertes Bioakkumulationspotential vor. Werte aus der Literatur zeigen nur bei einzelligen Algen einen höheren Bioakkumulationsfaktor an, was laut BUA-Bericht 12 auf eine reine Adsorption, nicht jedoch auf Inkorporation zurückzuführen ist. Zu Bodenkonzentrationen liegen keine Angaben vor.

Fazit:

Die Boden- und Pflanzenrelevanz ist nicht ausgesprochen hoch, so daß die Verbindung nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft werden kann.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Dinitrotoluole sind keine Endprodukte. Einsatz zur Herstellung von Toluyldiamin (Ausgangskomponente zur Herstellung von Polyurethan); TNT ist Zwischenprodukt und wird als Ausgangsmaterial für Farbstoffe genutzt.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

258 mg/l (bei Raumtemperatur), BUA 1987

1.2.2 Dampfdruck:

$3,38 \times 10^{-4}$ hPa (20 °C), BUA 1987

1.2.3 logPow

2,00 (berechnet nach Chou und Jurs), BUA 1987

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
290	berechnet (log Pow = 1,997)	mittlere Mobilität	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Es liegen keine detaillierten Angaben vor. Da die Substanz in der MITI-Liste als nicht abbaubar angegeben wird und sie häufig als altlastenrelevanter Stoff (insbesondere unter militärischen Altlasten) diskutiert wird, kann von biologischer Nicht-Abbaubarkeit ausgegangen werden.

1.3 Verhalten im Boden

Der Stoff ist nicht leicht abbaubar und sollte aufgrund der relativ hohen Mobilität in das Grundwasser gelangen können.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Der Eintrag in die Umwelt aus industrieller Produktion und Verwendung erfolgt nahezu ausschließlich durch Abwässer. Auf Grund der geringen Flüchtigkeit ist nur ein geringer Übertritt aus dem Wasser in die Atmosphäre möglich.

1.4.1 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Rhein	0,3 µg/l	Im Isomerengemisch
Maassluis, Rhein, NL	0,3 µg/l	Im Isomerengemisch
Gorinchem, Rhein, NL	0,3 µg/l	Im Isomerengemisch

1.4.2 Grund- und Trinkwasser

Es liegen (im alten BUA-Bericht von 1987) keine Angaben vor. Da es sich jedoch um einen altlasten-relevanten Stoff handelt, sollten Kontaminationen im Grundwasser auftreten.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

Aufgrund des niedrigen logPow-Wertes von 2,0 ist mit einer schwachen Bioakkumulation zu rechnen. Laut UBA liegen bei Stoffen, deren logPow < 2,7 ist, keine Hinweise auf ein nennenswertes Bioakkumulationspotential vor. Werte aus der Literatur zeigen nur bei einzelligen Algen einen höheren Bioakkumulationsfaktor an, was laut BUA-Bericht 12 auf eine reine Adsorption, nicht jedoch auf Inkorporation zurückzuführen ist.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. XT1750000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Maus	LD50	652	mg/kg			RTECS
oral	Ratte	LD50	517	mg/kg			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Zur Akkumulation in Pflanzen wurde ausgeführt: aufgrund des niedrigen logPow-Wertes von 2,0 ist mit einer schwachen Bioakkumulation zu rechnen. Laut UBA liegen bei Stoffen, deren logPow < 2,7 ist, keine Hinweise auf ein nennenswertes Bioakkumulationspotential vor. Werte aus der Literatur zeigen nur bei einzelligen Algen einen höheren Bioakkumulationsfaktor an, was laut BUA-Bericht 12 auf eine reine Adsorption, nicht jedoch auf Inkorporation zurückzuführen ist. Zu Bodenkonzentrationen liegen keine Angaben vor.

Fazit:

Die Boden- und Pflanzenrelevanz ist nicht ausgesprochen hoch, so daß die Verbindung nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft werden kann.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Dinitrotoluole sind keine Endprodukte. Sie werden zur Herstellung von Toluylendiamin (Ausgangskomponente zur Herstellung von Polyurethan) genutzt. TNT ist Zwischenprodukt und wird als Ausgangsmaterial für Farbstoffe eingesetzt.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

145 mg/l (bei Raumtemperatur)

1.2.2 Dampfdruck:

$1,49 \times 10^{-4}$ hPa (20 °C)

1.2.3 logPow

1,72 (berechnet nach Chou und Jurs)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
204	berechnet (log Kow = 1,72)	Relativ gut mobil	HSDB
0,014 (0,68) (Freundlich Konstante)	Mississippi lehmiger Sandboden (pH 5; organ. Kohlenstoffgehalt 0,94 %:		
0,005 (0,61) (Freundlich Konstante)	Texas sandiger, lehmiger Schlick (pH 8,1, organ. Kohlenstoffgehalt 3,25 %)	Nach der Freundlich Konstante ist die Substanz im Boden mobiler als nach dem Koc-Wert berechnet.	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Es liegen keine detaillierten Angaben vor. Da die Substanz in der MITI-Liste als nicht abbaubar angegeben wird und sie häufig als altlastenrelevanter Stoff (insbesondere unter militärischen Altlasten) diskutiert wird, kann von biologischer Nicht-Abbaubarkeit ausgegangen werden.

1.3 Verhalten im Boden

Der Stoff ist nicht leicht abbaubar und sollte aufgrund der relativ hohen Mobilität in das Grundwasser gelangen können.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Der Eintrag in die Umwelt aus industrieller Produktion und Verwendung erfolgt nahezu ausschließlich durch Abwässer. Auf Grund der geringen Flüchtigkeit ist nur ein geringer Übertritt aus dem Wasser in die Atmosphäre möglich.

1.4.1 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details
Oberflächenwasser, Japan	0,03 µg/l	
Oberflächenwasser, Rhein, NL	3,0 µg/l	
Ablauf Sprengstoffproduktion, USA	0,15 µg/l	
Dokai Bay, Japan	14.8 ug/l	HSDB
Hirschagen/Waldhof, Germany	4.1 and 7.6 ug/L	in the vicinity of munitions manufacture during World War II, HSDB
River Losse	0.1 ug/L	HSDB
two ponds in manufacture	0.3 and 0.07 ug/L	HSDB
River Oder	level of 0.02 ug/L(	HSDB

1.4.2 Grund- und Trinkwasser

Es liegen (im alten BUA-Bericht von 1987) keine Angaben vor. Da es sich jedoch um einen altlasten-relevanten Stoff handelt, sollten Kontaminationen im Grundwasser auftreten.

Die Verbindung wurde in Trinkwasser an einem nicht näher spezifizierten Ort und in einer nicht näher spezifizierten Konzentration gefunden. (HSDB)

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

Aufgrund des niedrigen logPow-Wertes von 2,0 ist mit einer schwachen Bioakkumulation zu rechnen. Laut UBA liegen bei Stoffen, deren logPow < 2,7 ist, keine Hinweise auf ein nennenswertes Bioakkumulationspotential vor. Werte aus der Literatur zeigen nur bei einzelligen Algen einen höheren Bioakkumulationsfaktor an, was laut BUA-Bericht 12 auf eine reine Adsorption, nicht jedoch auf Inkorporation zurückzuführen ist.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. XT1925000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	177	mg/kg		unlistd	RTECS
inhalativ	Ratte	LC50	240	mg/m3	6H		RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Dimethyldioctydecylammoniumchlorid (DODMAC) ist eine „eigenständige“ Substanz, die jedoch nicht produziert und im kommerziellen Sinn genutzt wird. Sie ist vielmehr eine der aktiven Komponenten des technischen Produktes Di-Tallow-Dimethylammoniumchlorid (DHTDMAC), das von kommerziellem Interesse ist. Die aktivierten Bentonite werden beispielsweise als Additive in Farben und Lacken eingesetzt.

Im Boden liegt die HWZ für eine Mineralisierung (bei Klärschlammzugabe) bei etwa 55 Wochen. Die Eliminierung von DODMAC in Kläranlagen hängt stark von der Sorption an Partikel ab. Nicht umgesetztes DODMAC kann über Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Böden eingetragen werden, so daß eine Relevanz für die Aufnahme aus dem Boden in die Pflanze durchaus gegeben ist. Experimentelle Untersuchungen zur Pflanzenaufnahme bestätigen den Transfer.

Fazit:

Unter Nutzung der Ergebnisse weiterer experimenteller Untersuchungen (weitere Pflanzen und Böden), die noch durchgeführt werden müßten, sollte ein Prüfwert abgeleitet werden. Damit ist die Verbindung prioritär zur Einbeziehung in das weitere Ableitungsprocedere..

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Dimethyldioctyldecylammoniumchlorid (DODMAC) ist eine „eigenständige“ Substanz, die jedoch nicht produziert und im kommerziellen Sinn genutzt wird. Sie ist vielmehr eine der aktiven Komponenten des technischen Produktes Di-Tallow-Dimethylammoniumchlorid (DHTDMAC), das von kommerziellem Interesse ist.

Die aktivierten Bentonite werden beispielsweise als Additive in Farben und Lacken eingesetzt.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

Nicht löslich, Dispersion 2.7 mg/l (Kuneida & Shinoda, 1982)
< 1 pg/l (Laughlin, 1990)]

In Klärschlamm und Oberflächengewässern ist DODMAC nicht gelöst, sondern liegt in an Partikel gebundener Form oder eingeschlossen in Micellen vor.

1.2.2 Dampfdruck

entfällt, da Salz

1.2.3 logPow

3.80 (gemessen, Sánchez-Leal et al., 1994)

1.2.4 DT50-Wert (Boden)

Der Abbau von DODMAC in sandigem Lehm und Lehm, der jeweils mit Klärschlamm angereichert ist, wurde mit der „batch incubated flask method (Fieler, 1975a, zitiert in ECETOC 1993) gemessen: 48% CO₂-Produktion nach 55 Wochen in beiden Böden. Die Zugabe von LAS reduziert die CO₂-Bildung auf 38%.

0.5 mg DODMAC/kg trockener Boden wurden abgebaut sowohl unter Zugabe als auch ohne Zugabe von Klärschlamm. Folgende Ergebnisse bezüglich der CO₂-Produktion nach 62 Wochen wurden erhalten:

- Sandiger Lehm mit Klärschlamm: 27%
- Lehm mit Klärschlamm: 27%
- Lehm ohne Klärschlamm: 18%

Bei Konzentrationen von 5 und 50 mg DODMAC steigt die Abbaurate bis zu 63% CO₂-Bildung nach Klärschlamm-Zugabe.

In einer 72 Tage-Studie konnte kein Abbau von ¹⁴C-DHTDMAC unter anaeroben Bedingungen beobachtet werden (Fieler, 1975b, zitiert in ECETOC 1993). Etwa 90-95% der Testsubstanz waren an Partikel gebunden (20, 200 and 1500 mg/l).

Bioabbaustudien in Böden zeigen generell, dass eine 18-60% Mineralisierung nach 120-430 Tagen beobachtet wird. In erster Näherung kann ein DT50-Wert von 500 Tagen angegeben werden.

1.3 Verhalten im Boden

siehe oben

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Eliminierung von DODMAC in Kläranlagen hängt stark von der Sorption an Partikel ab. Nicht umgesetztes DODMAC kann über Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Böden eingetragen werden.

1.4.1 Atmosphäre

keine Angaben; es handelt sich um Salze

1.4.2 Oberflächenwasser

- Bulk-Konzentrationen (aus 30 Meßstellen im Rhein) waren im Bereich von 4 – 92 µg/l (Mittelwert: 19 µg/l; 1991)
- Entsprechende Konzentrationen im suspendierten Sediment betragen 9 – 72 mg/l (Mittelwert: 22 mg/l)
- DHTDMAC-Konzentrationen im Rhein bei Bonn lagen bei 6 – 12 µg/l (Schneider & Levsen, 1986).
- Bei den DHTDMAC-Konzentrationen in Böden und Sedimenten handelt es sich vornehmlich um historische Kontaminationen. Der Einsatz des Additivs ist sehr stark zurückgegangen, jedoch nicht korrespondierend die Konzentrationen in der Umwelt. Dies zeigt die hohe Sorptionskapazität und geringe Abbaubarkeit
- DHTDMAC-Konzentrationen in niederländischen Flüssen (1990): 15-25 (Ø 20) µg/l in großen Flüssen, 22-52 (Ø 30) µg/l in Flüssen, 11-48 (Ø 27) µg/l in Zuläufen, 15-116 (Ø 43) µg/l in Kanälen und 17-114 (Ø 56) µg/l in Gräben (ECETOC, 1993).

Weitere, nicht näher erläuterte Proben:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details	Quelle
Main – suspendiertes Material	11 - 201 (Ø 85) mg/kg	1989 - 90	Klotz, 1990
Elbe - suspendiertes Material	Ø 20 mg/kg	1990	Hellmann, 1990
Weser - suspendiertes Material	80-100 mg/kg	1990	Hellmann, 1990
Niederrhein - suspendiertes Material	50-150 mg/kg	1990	Hellmann, 1990
3 Flüsse (Sedimente), Belgien	11-67 mg/kg	1987	ECETOC, 1993
Rhein bei Iffezheim (Sediment)	78 mg/kg	1987	Klotz, 1990

1.4.4 Boden

DHTDMAC wurde in landwirtschaftlichen Böden (Applikation: $23 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$) während eines Zeitraums von 7 Jahren beobachtet. Die Konzentration im Klärschlamm betrug 2.8 g/kg TG . Der Boden wurde über einen Zeitraum von 2 Jahren in einer Tiefe von 15-20 cm bearbeitet.

Die DHTDMAC-Konzentrationen betrugen [ppm] (Rapaport, 1987):

Tiefe [cm]	Mittelwert
0-7.5	86
7.5-15	82
15-23	15
23-30	4
53-61	<4
81-91	<1

Der Mittelwert von 86 mg DHTDMAC/kg entspricht 36 mg DODMAC/kg .

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring mit begleitender Boden- oder Luftanalytik)

Zur Pflanzenaufnahme von DODMAC (Reinheit > 98%) wurden Versuche mit Tomate, Bohne, Gurke und Radieschen durchgeführt. DODMAC wurde in an Klärschlamm sorbierter Form auf den Boden aufgetragen (2 g/kg), wobei eine Bodenkonzentration von $2 \text{ mg DODMAC/kg Boden}$ erzielt wurde. In den Schößlingen und den Wurzeln der Radieschen wurden nach 28 – 36 Tagen Konzentrationen von $0,02 - 0,05 \text{ mg/kg}$ gefunden (Lötzsch et al., 1984).

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Konzentrationen in Pflanzen können mit Hilfe der Pflanzenaufnahmetests abgeschätzt werden (siehe unter 2.2). Bei Bodenkonzentrationen von $14,4 \text{ mg/kg}$ (in 1989/90 gemessen) bzw. 2 mg/kg (in 1997 gemessen) sind Pflanzenkonzentrationen von bis zu $0,36 \text{ mg/kg}$ bzw. $0,05 \text{ mg/kg}$ zu erwarten.

Bei einer geschätzten täglichen Aufnahme von 1,2 Blätter-Anteilen und 384 g Wurzelanteilen ist die maximale Aufnahme:

1989/90: $\Rightarrow \text{Dosis (über Pflanzenaufnahme)} = 8.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg bw}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$

1997: $\Rightarrow \text{Dosis (über Pflanzenaufnahme)} = 1.1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg bw}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

LD50 (Ratte?) > 10000 mg/kg Körpergewicht

4.2 Dermale Toxizität

LD50 > 2000 mg/kg Körpergewicht

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

LC₅₀ > 100 mg/l/1 Stunde

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Es sind keine Daten zum Vorkommen und Verhalten im Boden vorhanden; die (zum Teil geschätzten) Informationen zum Verhalten im Boden lassen jedoch eine Akkumulation als wenig wahrscheinlich erscheinen.

Epichlorhydrin als Bestandteil von Folien kann durch diese migrieren und in Lebensmittel gelangen. Zur Migration und Belastung von Lebensmitteln über diesen Pfad liegen Angaben vor. Es ist nicht möglich, Angaben zur Belastung pflanzlicher Lebensmittel über den Pfad Boden – Pflanze zu erhalten, die jedoch gemäß MACKAY-Modell zu vernachlässigen sein sollte.

Fazit:

Die geringe Boden- und Pflanzenrelevanz läßt die Schlußfolgerung zu, die Substanz als nicht-prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration einzustufen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Insektizid; Lösungsmittel; Bestandteil von Celluloid; Zwischenprodukt für eine Reihe von Synthesen

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

65,8 g/l bei 20 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 90)

1.2.2 Dampfdruck:

17,3 hPa bei 20 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 90)

1.2.3 logPow

-0,21 berechnet nach Hansch und Leo (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 90)

0,45 gemessen (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 90)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bemerkung	Sorption	Quelle
17	für QSAR-Expositionsabschätzung. Berechnung mit Hilfe einer nicht näher beschriebenen Regression aus Lyman et al., 1982.		BUA-Stoffbericht 90, (Juni 1992)

1.3 Verhalten im Boden

Epichlorhydrin evaporiert oder aber es leacht in das Grundwasser (der aus der Wasserlöslichkeit geschätzte Koc-Wert beträgt 123), wo ein hydrolytischer Abbau stattfindet. Bioabbau (Abbaubarkeit ist in Screening-Studien festgestellt) und chemische Reaktionen mit Ionen und weiteren reaktiven Spezies beschleunigen das Verschwinden aus dem Boden, wozu jedoch Felddaten fehlen. Der nach TGDs abgeschätzte DT50-Wert liegt bei 90 d.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Epichlorhydrin kann bei Produktion, Verwendung und Entsorgung in die Umwelt gelangen. Desweiteren kann ein Eintrag durch Bildung aus sonstigen Quellen stattfinden, zum Beispiel aus Vorläuferkomponenten wie Dichlorpropanol, 1,3-Dichlor-2-propanol und 2,3-Dibrom-1-propanol (Meerwasser, Abwasser aus Chemieanlagen, Sickerwasser von Mülldeponien und Brunnenwasser). Eine Verteilung aufgrund der PC-Eigenschaften wird zu 54% in der Atmosphäre und 46% in der Hydrosphäre erwartet. Eine Anreicherung im Boden ist nicht wahrscheinlich. In der Atmosphäre findet ein Abbau durch Reaktion mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen statt resultierend in einer geschätzten HWZ von 4 d. Die HWZ der Hydrolyse liegt bei 8,2 d (BUA-Bericht, 1992 und HSDB).

1.4.1 Atmosphäre

Gemäß einer durch die EPA zitierten Abschätzung (1987, Science Applications International Corporation) sollten Epichlorhydrinkonzentrationen von bis zu 50 µg/m³ in der Nähe von Produktions- und Weiterverarbeitungsstandorten auftreten (BUA-Bericht, 1992). Im Rahmen der Epichlorhydrin-Herstellung ergaben Luftprobenahmen eine Konzentration von < Bestimmungsgrenze – 7,9 mg/m³ (BUA-Bericht, 1992).

1.4.2 Oberflächenwasser

Oberflächengewässer:

Angaben liegen für Deutschland nicht vor. In USA wurde es nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert. Nach einem Unfall traten Konzentrationen von 75 ppm auf. Desweiteren wurden nicht weiter spezifizierte Mengen in einer Industrieinleitung gefunden.

Trinkwasser:

Epichlorhydrin kann als Restmonomer aus Polymeren, die bei der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden, in das Wasser gelangen. Zulässige Höchstgehalte an Restmonomeren liegen bei 0,01 – 0,25%.

1.4.3 Boden

Es sind keine Daten vorhanden; die (zum Teil geschätzten) Informationen zum Verhalten im Boden lassen jedoch eine Akkumulation als wenig wahrscheinlich erscheinen.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

Aus der Anwendung des Fugazitätsmodells ergibt sich eine gleichmäßige Verteilung zwischen den Kompartimenten Wasser (46%) und Luft (54%). Daraus kann auf eine vernachlässigbare Akkumulation in Boden, Sediment und Biota geschlossen werden.

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Epichlorhydrin als Bestandteil von Folien kann durch diese migrieren und in Lebensmittel gelangen. Zur Migration und Belastung von Lebensmitteln über diesen Pfad liegen Angaben vor. Es ist nicht möglich, Angaben zur Belastung pflanzlicher Lebensmittel über den Pfad Boden – Pflanze zu erhalten, die jedoch gemäß MACKAY-Modell zu vernachlässigen sein sollte.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: TX4900000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	90	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Ratte	LDLo	1	g/kg			RTECS
dermal	Kaninchen	LD50	515	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Mensch	TCLo	40	ppm	2 H		RTECS
inhalativ	Ratte	LC50	250	ppm	8H	unlistd	RTECS
inhalativ	Mensch	TCLo	20	ppm			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Die Verbindung ist in Mineralölprodukten enthalten, deren natürlicher Bestandteil ist. Die Hauptverwendung ist die Nutzung als Zwischenprodukt.

In Nachbarschaft zu Tankstellen sowie in der Nähe von Produktionsanlagen, die mit Mineralölprodukten umgehen, werden erhöhte Bodenkonzentrationen gemessen.

Neben dem Vorkommen in Rohölprodukten sind die Aromen exotischer Früchte eine weitere natürliche Quelle.

Fazit:

Aufgrund geringer Humantoxizität sowie kaum vorliegender Bodenrelevanz scheint die Ableitung eines Prüfwertes nicht notwendig zu sein.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt (Hauptverwendung), Lösungsmittlersatz (ca. 1%), in Mineralölprodukten enthalten, da natürlicher Rohstoffbestandteil; trägt zur Erhöhung der Oktanzahl bei

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

0,152 g/l bei 20°C , weitere: 0,2 g/l 0,866 g/l (Quelle: BUA-Bericht Nr. 178)

1.2.2 Dampfdruck:

9,31 hPa bei 20°C (Quelle: BUA-Bericht Nr. 178)

1.2.3 logPow

3,07 – 3,15 (Quelle: BUA-Bericht Nr. 178)

1.2.4 Koc-Wert

Koc	Bemerkung	Sorption	Quelle
165 (Chiou et al., 1983)	GC-Analyse, schluffiger Lehm Boden, 24 h Inkubation, 20 °C, geschüttelt		BUA-Bericht 178, Oktober 1995
245 (Vowles u. Mantoura, 1987)	Sediment/Meerwasser, 2 h Inkubation, 18,5 °C, gerührt, Sediment/Wasser- Verteilungskoeffizient von 10,2 (GC- Analytik)		BUA-Bericht 178, Oktober 1995
234-295 (Vowles u. Mantoura, 1987)	berechnet, logPow = 3,13		BUA-Bericht 178, Oktober 1995
Sorptionskoeffizient (K) 3,40 nach Boyd et al., 1990	Stichwort Transfer Boden-Pflanze siehe S. 76 des BUA-Berichts		BUA-Bericht 178, Oktober 1995
240 (Hodson u. Williams, 1988)	Cyanopropyl-Säule		BUA-Bericht 178, Oktober 1995
295 (Szabo et al., 1992)	Aluminiumhumat- als auch mit einer (Aminopropyl-) Silica-Säule (mit immobilisierter Huminsäure)		BUA-Bericht 178, Oktober 1995
		nach Blume u. Ahlsdorf, 1993 sind Stoffe mit einem Koc-Wert im Bereich 100-300 durch ein geringes Soptionspotential an die organische Substanz des Bodens gekennzeichnet.	BUA-Bericht 178, Oktober 1995

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Eliminierung von Ethylbenzol in einem mit bleifreiem Benzin kontaminierten schluffigen, fein- bis mittelkörnigen Sandboden (C-Gehalt: 0,93%; Corg-Gehalt: 0,22%). Eine Anfangskonzentration von 0,3 mg Ethylbenzol wurde innerhalb von 3 Wochen (26°C, pH=7) zu >90% eliminiert (Kontrolle: 35%). Mit Boden aus einem unkontaminierten Bereich wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Mit Boden aus einem Bereich, in dem die mikrobielle Aktivität über 2 Jahre mit H₂O₂ stimuliert wurde, konnte bereits nach 4 Tagen eine vollständige Eliminierung nachgewiesen werden. Der anaerobe Abbau ist nur begrenzt; Eliminierungen sind zum größten Teil auf Biotransformationen zurückzuführen.

1.3 Verhalten im Boden

Aufgrund des niedrigen Koc-Wertes ist mit einer Versickerung zu rechnen; unter industriell belasteten Böden wird die Substanz im Grundwasser gefunden. Es finden sekundäre Einträge über trockene und nasse Deposition statt.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Es liegen zahlreiche Angaben über das Vorkommen vor, insbesondere zum Vorkommen in der Atmosphäre, da die Verbindung bei Verbrennungsprozessen emittiert wird und u.a. auch in Automobilabgasen enthalten ist.

1.4.1 Atmosphäre

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Städtische Gebiete (D)	1 – 19 µg/m ³	Mittelwerte, 1986-95
Städtische Gebiete (F)	0,2 – 7 µg/m ³	1988-92
Städtische Gebiete (UK)	0,7 – 80 µg/m ³	Mittelwerte, 1984-93
USA, 12 Großstädte	3,5 – 20,3 µg/m ³	1985
Ländliche Gebiete in F, UK, USA, D, I	0,04 – 1,3 µg/m ³	1984-94

1.4.2 Oberflächenwasser

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Rhein, Lippe, Wupper, Ruhr, Erft, Emscher, Sieg	fast alle Meßstellen kleiner B.G., in einigen wenigen Fällen 0,02-0,08 µg/l	B.G. stark variierend: 0,01 bzw. 5 µg/l; de facto keine Vergleichsmöglichkeit; die Werte mit B.G. 5 µg/l (Lippe, Wupper, Ruhr, Erft, Emscher, Sieg) sollten nicht berücksichtigt werden.

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Deventer, NL	585 µg/l	Frühere Asphaltproduktionsanlage, 1989
Great Ouse Basin, mit Flugbenzin kontaminierter Aquifer	0,15 – 1110 µg/l	1979
Mailand, 30 m unter einer Farben-Fabrik	1617 µg/l	1984
4 verschiedene Aquifers, UK	0,014 µg/l	In 28 Proben gefunden; max. 0,07 µg/l, 1985

1.4.4 Boden

In unmittelbarer Nähe von Zapfsäulen an Tankstellen (Hamburg) wurden bis zu einer Bodentiefe von 60 cm Konzentrationen zwischen < 0,1 mg/kg (B.G.) und 120 mg/kg gefunden (in 8 aus 19 positive Befunde).

Im Boden einer ehemaligen Asphaltproduktionsanlage wurden Konzentrationen von 76 mg/kg Boden (Deventer, NL) gefunden.

Deponiegas, Bodenluft:

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Sondermülldeponie, D	6 – 35 µg/m ³	1988
Alte Hausmülldeponie, FIN	0,6 – 7 µg/m ³	1992
aktive Hausmülldeponie, FIN	89 µg/m ³	1992
Altablagerungen verschiedener Herkunft	< 1- 5 µg/m ³	1987

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring mit begleitender Boden- oder Luftanalytik)

Aufnahme von Ethylbenzol durch Konifere und andere immergrüne Pflanzen in Belgien gemessen. Unterschiedlich belastete Standorte:

Luftkonzentrationen	Konzentration in Pflanzen/Nadeln (bez. auf Trockengewicht)
3 – 10 µg/m ³	7 mg/kg
0,6 – 2 µg/m ³	2,5 mg/kg
< 1 µg/m ³	2 mg/kg

Berechnung von Akkumulationsfaktoren unter Nutzung des MACKAY Modells und Zugrundelegung folgender Annahmen:

- Mittlere Konzentration in der Luft = 8 µg/m³ (Standort I) und 1,6 µg/m³ (Standort II)
- Dichte der Nadeln : 0,89 g/cm³ (Feuchtgewicht)
- Nadel/Wasser-Gehalt: 0,7 g/g bei Temperatur von 10°C

Konzentrationsfaktoren: 2,9 10⁵ (Standort I)
 3,5 10⁵ (Standort II)

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Die Verbindung ist in Rohöl und seinen Produkten enthalten. Eine weitere natürliche Quelle sind Aromen exotischer Früchte.

Probenmatrix und Herkunft	Staat	Konzentration [µg/l bzw. µg/kg]	Quelle
Loquat Früchte	Spanien	10-100	BUA Bericht 178
Curuba Frucht	Kolumbien	10-100	Dito
Distel, Blüten	USA	0,18 mg/kg	Dito
Distel, Blüten	USA	0,05 mg/kg	dito

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben zu einem Pflanzen-bezogenen Bewertungsmaßstab vorliegend.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: DA0700000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	3500	mg/kg	8H		RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	17800	ul/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Mensch	TCLo	100	ppm	8H		RTECS
inhalativ	Ratte	LCLo	4000	ppm	4H	unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Fluoroessigsäure kommt als Inhaltsstoff einer Reihe von Giftpflanzen vor. Die Verbindung wird durch biochemische Oxidationsprozesse (Hydrolyse, beta-Oxidation) aus geradkettigen, geradzahligen Fluoralkoholen, Säuren, Estern und Amiden gebildet. Daneben finden Einträge aufgrund der Anwendung als Pflanzenschutzmittel statt.

Konzentrationen im Boden sind nicht dokumentiert.

Fazit:

Aufgrund fehlender Angaben zur Boden- oder Pflanzenrelevanz wird die Verbindung nicht als prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Fluoressigsäure und Derivaten werden als Pflanzenschutzmittel (Rodentizide) eingesetzt.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

1,32x10E5 mg/l bei 25°C (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

1,9 mm Hg bei 25°C (HSDB)

1.2.3 logPow

log Kow= -0.061 (geschätzt, HSDB)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
22 (nicht-ionisierte Form)	Basierend auf dem abgeschätzten log Kow von -0.061	Fluoressigsäure ist sehr mobil im Boden. Die Sorption der ionisierten Form kann ohne experimentelle Ergebnisse nicht abgeschätzt werden.	HSDB

1.3 Verhalten im Boden

Im Boden oder Wasser wird die Verbindung biologisch abgebaut. Sie liegt vornehmlich in ihrer ionisierten Form vor, für die jedoch keine Sorptionscharakteristika bekannt sind. Diese können nicht abgeschätzt, sondern müssen experimentell bestimmt werden.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Fluoressigsäure kommt als Inhaltsstoff einer Reihe von Giftpflanzen vor. Die Verbindung wird durch biochemische Oxidationsprozesse (Hydrolyse, beta-Oxidation) aus geradkettigen, geradzahligen Fluoralkoholen, Säuren, Estern und Amiden gebildet. Daneben finden Einträge aufgrund der Anwendung als Pflanzenschutzmittel statt.

1.4.1 Atmosphäre

In der Luft liegt die Verbindung fast vollständig in der Gasphase vor. Sie wird langsam durch Reaktion mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen abgebaut, wobei die HWZ auf 162 d geschätzt wird. Physikalische Entfernung kann durch Ausregnung oder feuchte Deposition stattfinden.

1.4.2 Oberflächenwasser

Es liegen keine Angaben vor. Im Rahmen der europaweiten COMMPS-Monitoringstudie wurde die Verbindung nicht im Oberflächengewässer nachgewiesen.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Angaben vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Angaben vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. AH5950000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Maus	LD50	7	mg/kg		unlistd	RTECS
oral	Ratte	LD50	4680	ug/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Fazit:

Die Verbindung ist im Rahmen der Diskussionen zur Umsetzung der BBodSchV als prioritär für den Pfad Boden-Pflanze eingestuft worden; es wird von daher ein Prüfwert abgeleitet.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

In der BRD wird seit 1993 kein HCB mehr produziert. In den USA wurde die Herstellung vermutlich 1976 eingestellt. Nebenprodukt bei der Herstellung vollständig chlorierter Kohlenwasserstoffe. In der BRD ist HCB als Wirkstoff oder Bestandteil von Pflanzenschutzmitteln verboten. Fällt an bei der Verbrennung von chlorhaltigen Materialien in Feuerungs- oder Müllverbrennungsanlagen oder bei der Wiedergewinnung von Metallen.

Pflanzen metabolisieren gamma-Hexachlorcyclohexan unter bestimmten Umständen zu HCB.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

bei 20 °C: $3,20 \pm 0,22 \times 10^{-6}$ g/l; $5,0 \times 10^{-6}$ g/l; $4,5 \times 10^{-6}$ g/l

1.2.2 Dampfdruck:

bei 20 °C: $1,68 \times 10^{-3}$ Pa; $1,45 \times 10^{-3}$ Pa; $1,1 \times 10^{-3}$ Pa;

1.2.3 logPow

gemessen: 5,47; 5,73; 6,33; 5,77

berechnet: 5,00-6,92

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption
	Nach OECD bei Boden/Wasser 1:1	
45138	Nach OECD Alfisol (12,9 % Sand: 64,3 % Schluff; 19,6 % Ton; 0,76 % org. Kohlenstoff; 0,75 % Carbonat als CaCO ₃ , pH 7,45)	
12668	Spodosol (81,5 % Sand: 10,6 % Schluff; 0,7 % Ton; 3,56 % org. Kohlenstoff; pH 3,88)	
30086	Entisol (8,5 % Sand: 68,3 % Schluff; 20,6 % Ton; 1,11 % org. Kohlenstoff; 5,5 % Carbonat als CaCO ₃ , pH 7,9)	
	Nach OECD bei Boden/Wasser 1:5	
117368	Alfisol (12,9 % Sand: 64,3 % Schluff; 19,6 % Ton; 0,76 % org. Kohlenstoff; 0,75 % Carbonat als CaCO ₃ , pH 7,45)	
62837	Spodosol (81,5 % Sand: 10,6 % Schluff; 0,7 % Ton; 3,56 % org. Kohlenstoff; pH 3,88)	
53784	Entisol (8,5 % Sand: 68,3 % Schluff; 20,6 % Ton; 1,11 % org. Kohlenstoff; 5,5 % Carbonat als CaCO ₃ , pH 7,9)	
	Nach OECD bei Boden/Wasser 1:50	
128559	Alfisol (12,9 % Sand: 64,3 % Schluff; 19,6 % Ton; 0,76 % org. Kohlenstoff; 0,75 % Carbonat als CaCO ₃ , pH 7,45)	
130020	Spodosol (81,5 % Sand: 10,6 % Schluff; 0,7 % Ton; 3,56 % org. Kohlenstoff; pH 3,88)	
62418	Entisol	

Koc-Wert	Bedingung	Sorption
	(8,5 % Sand; 68,3 % Schluff; 20,6 % Ton; 1,11 % org. Kohlenstoff; 5,5 % Carbonat als CaCO ₃ , pH 7,9)	
		Demnach wird HCB sehr stark, nahezu vollständig, von allen untersuchten Böden adsorbiert. Die Desorption ist dagegen vergleichsweise gering.

Alles: BUA 1993

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Biologisch nicht abbaubar; in Böden und Sedimenten werden historisch bedingte Mengen gefunden.

1.3 Verhalten im Boden

siehe unter den anderen Punkten

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Biologisch nicht abbaubar; unter geeigneten Bedingungen findet ein geringfügiger Primärabbau statt. Keine Hydrolyse unter Umweltbedingungen.

HCB ist abgesehen von tiefer gelegenen Boden- und Sedimentschichten fast überall in der Umwelt zu finden.

"Aus der niedrigen Wasserlöslichkeit, dem hohen Akkumulationspotential und dem mäßigen Dampfdruck ergibt sich eine Gleichgewichtsverteilung von Hexachlorbenzol in der Umwelt mit den mengenmäßig größten Anteil in Luft und Boden und den höchsten Konzentrationen in Boden, Sediment/Schwebstoff und Lebewesen. "

Hohe Eintragsraten aus der Vergangenheit:

- hohe HCB-Konzentrationen im Boden durch Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (z.B. Quin-tozen)
- Belastung von Flusssedimenten durch ungenügend geklärte Industrieabwässer
- Sedimente der Nordsee wurden neben Zuflüssen aus Rhein und Elbe vermutlich durch See-verbrennung von Chlororganika-Abfällen sowie durch den Eintrag von Klärschlämmen beispielsweise der Stadt Hamburg mit HCB angereichert.

"In Näherung einer Abbaureaktion erster Ordnung und unter Vernachlässigung der noch stattfindenden Umwelteinträge ergibt sich eine Abnahme der HCB-Belastung der Umwelt mit einer HWZ von etwa 5 Jahren."

1.4.1 Atmosphäre

Photochemische induzierte Abbaureaktion in der Atmosphäre mit einer HWZ der direkten Photolyse von ca. 80 Tagen(gemessen in Kalifornien, USA). Die HWZ bei der Reaktion mit OH-Radikalen beträgt mehr als 125 Tage.

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details	Quelle
nördliche Hemisphäre	Hintergrundkonzentration bei 100 pg/m ³	Ende der 80er Jahre	BUA-Ergänzungsbericht, 1999
südliche Hemisphäre	Hintergrundkonzentration bei 20 pg/m ³	Ende der 80er Jahre	"
		Gelegentlich wurden niedrigere Werte gefunden; erhöhte Werte liegen in der Regel bei max. 600	"

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details	Quelle
		pg/m ³ und sind meistens einer Emissionsquelle zuzuordnen. Dabei liegt HCB zu mehr als 95% gasförmig und nicht partikelgebunden vor.	

1.4.2 Oberflächenwasser

"Es ist zu beachten, dass HCB in Gewässern überwiegend am Schwebstoff adsorbiert vorliegt, nicht aus allen Publikationen geht hervor, ob diese Fehlerquelle berücksichtigt wurde. "

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details	Quelle
Indischer Ozean	1 pg/l	Minimum	
Rhein (zwischen 1970 und 1977)	1,2 µg/l	Maximum	
Rhein und Elbe (um 1990)	10 ng/l	Mittlere angenommene Konzentration.	
Nord- und Ostsee (Mitte 80er Jahre)	0,01 – 0,1 ng/l	gemessen	
EU-weit, 1994-97	0,0099 µg/l (arithm. Mittelwert)	690 Meßstellen in EU (AU, B, D, DK, E, F, GB, GR, NL); 13511 Messungen, davon 1883 positive Befunde	COMMPS-Studie

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 und 0,1 ng/l wurde HCB gelegentlich in Grundwasserproben der BRD gemessen. Ebenso in Regenwasser in Kanada.

Hexachlorbenzol wurde im Trinkwasser von 3 kanadischen Städten in Konzentrationen von 0,06 – 0,2 ppt gefunden. In Frankreich wurden maximale Konzentrationen von 1,6 µg/l im Trinkwasser nachgewiesen. Die mittlere Konzentration in Toronto, Kanada, lag bei 0,002 µg/l.

1.4.4 Boden

Hohes Potential zur Geoakkumulation (Bodensorptionskoeffizienten von 10.000 – 100.000).

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details	Quelle
		lipophile Substanz, die stark an Sediment und Schwebstoff adsorbiert	BUA-Ergänzungsbericht, 1999
nahe britischen Industriedeponien	250.000 µg/kg	Feuchtgewicht	"
Industrieklärschlämme	930.000 µg/kg	Trockengewicht	"
Rhein (Baden-Württemberg, 1986)	5100 µg/kg	Trockengewicht	"
Rhein und Elbe (1980 – 1990)	zwischen 10 und 500 µg/kg TS		"
Donau, Seen bei Berlin, Ems-Ästuar, Meeren jenseits der Verdünnungszonen HCB führender Zuflüsse	klar unter 1 µg/kg getrocknete Schwebstoffe oder Sediment	Solche Zuflüsse finden sich neben der Nordsee u.a. auch im Mittelmeer (Frankreich, Griechenland, Ägypten), in Großbritannien oder in Skandinavien.	"
NRW, 1990	von etwa 1 µg/kg Trockengewicht	Mittelwerte für die Belastung des Bodens.	
Baden-Württemberg, 1988	bis etwa 6 µg/kg Trockengewicht	Mittelwerte für die Belastung des Bodens.	

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details	Quelle
EU-weit, 1994-97	42,9 µg/kg Sediment (arithm. Mittelwert)	124 Meßstellen, 1617 Messungen, davon 1465 positive Befunde	COMMPS-Studie

"Die mittlere Belastung der Ackerböden in Deutschland ist damit geringer als die der Sedimente und Schwebstoffe, die Gesamtmenge enthaltenen HCBs jedoch höher: Eine Hochrechnung auf die Fläche der BRD bei einer angenommen Tiefe von 0,3 m, Dichte von 1,5 t/m³ und HCB-Konzentration von 3 µg/kg ergibt eine Fracht von 482 t HCB; 1975 waren es etwa 4000 t. Die gegenwärtige Elimination aus dem Boden liegt hochgerechnet bei 58 t/a.

Nachweis von HCB hauptsächlich in den oberen Bodenschichten und Sediment. Die maximalen Konzentrationen waren in Grünlandböden (bis 40 µg/kg TS) höher als in Ackerböden (bis 20 µg/kg TS) und in Waldböden (bis 10 µg/kg TS) (BUA-Ergänzungsband).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)

Hexachlorbenzol wurde in Konzentrationen von 1-5 ng/g in Blättern verschiedener Bäume in Italien gefunden (HSDB). In Borke wird die Verbindung weltweit in Konzentrationen zwischen 4 und 5700 ng/g und in Tannennadeln in der Nähe eines Metallherstellers (Finnland) in Konzentrationen zwischen 0,2 – 3,4 ng/g nachgewiesen. Weitere Nadelproben (Deutschland, Dänemark, Norwegen, Schweden) enthalten Konzentrationen von 0,05 – 2,4 ng/g. Mango-Blätter in Afrika weisen 0,02 ng/g auf.

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Mittelere Konzentrationen in Lebensmitteln in Nordspanien sind: 0.2 ng/g (Gemüse), 0.2 ng/g (Getreide). (HSDB)

Pflanzliche Nahrungsmittel zeigen gegenüber tierischen einen geringeren Gehalt. Einträge erfolgten über die Pfade: Pflanzenschutzmittel – Boden sowie Klärschlamm – Boden; da die Herstellung und Verwendung eingestellt ist, sind aktuelle Belastungen auf frühere Einträge zurückzuführen. (BUA)

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

3.1 Futtermittelverordnung (FMVO):

Art des Futtermittels	Höchstmenge	Bemerkung
Pflanzliche und tierische Fette	0,2 mg/kg	
Andere Futtermittel	0,01 mg/kg	

Wirkeigenschaften (RTEC-Nr. DA2975000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Maus	LD50	4	g/kg		unlistd	RTECS
oral	Ratte	LD50	10	g/kg		unlistd	RTECS
unreported	Mann	LDLo	220	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Inhalative Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Ratte	LC50	3600	mg/m3		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

"Im Boden des Hamburger Raums war HCBd 1984 nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0,1 µg/kg. In den USA wurden vor 1979 in der Umgebung von Tetrachlorethen- und Trichlorethen-produzierenden Anlagen maximale Bodenkonzentrationen von 980 mg/kg gefunden."

HCBd-Konzentrationen lagen in der Nähe eines Chemie-Produzenten bei 0,11 µg/g; an der Grenze zu zwei anderen Anlagen lagen sie bei 0,15 und 0,34 µg/g.

Sediment-Konzentrationen in amerikanischen Seen und Flüssen liegen in Bereichen von 0,002 – 11 mg/kg.

COMMPS-Studie:

In 5 EU-Mitgliedsstaaten im Monitoring; positive Befunde in 221 Proben aus 501 untersuchten. Mittlere Konzentration in den Jahren 1994-94: 5,58 µg/kg (arithm. MW).

Fazit:

Da die Verbindung keine ausreichende Bodenrelevanz aufweist, wird sie als nicht-prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration angesehen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Nebenprodukt bei der Herstellung von Tetrachlorethen und Tetrachlormethan,

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

4 mg/l (20 °C) (BUA)

1.2.2 Dampfdruck:

36 Pa (20 °C) (BUA)

1.2.3 $\log P_{ow}$

gemessen: 4,9 (20-23 °C); 4,78 (23 ± 1,5 °C)

1.2.4 K_{oc} -Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
6,1 (log Koc); 1.258.925	St. Clair River u. Detroit River (Kanada, 1989), Verteilungskoeffizient zwischen Sediment und Boden	der mittlere auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff bezogene Sorptionskoeffizient	BUA
4,4 (log Koc); 25120	berechnet		BUA
3,38 (log Koc); 2399	berechnet	Die experimentellen wie berechneten Sorptionskoeffizienten von HCBd weisen auf eine starke bis sehr starke Bindung des HCBds an die organische Substanz von Böden hin.	BUA
500 l/kg Verteilungskoeffizient	Tonmineral (Bleicherde/Wasser)		BUA

Akumulation im Schlamm resp. Sediment: Faktoren liegen zwischen 230 – 10800.

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Persistenter Stoff, auch im Freiland nicht leicht abbaubar.

1.3 Verhalten im Boden

Es ist vermutlich weder aerob noch anaerob biologisch abbaubar.

HCBd bindet stark an die organische Substanz von Böden, so dass eine Geoakkumulation zu erwarten ist. In Böden mit sehr geringem Gehalt an organischer Substanz ist HCBd wesentlich mobiler.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

"In der BRD werden max. 620 kg HCBd/a in die Hydrosphäre eingetragen. Für den Rhein beträgt die geschätzte HCBd-Fracht 70 kg/a und für die Elbe 150 kg/a.

HCBd kann durch die Auswaschung aus der Atmosphäre und über Deponiesickerwässer in die Geo- und die Hydrosphäre gelangen." (BUA-Bericht)

"Unter Umweltbedingungen ist ein hydrolytischer und nennenswerter photochemischer Abbau nicht zu erwarten. Unter Annahme einer Kinetik 1. Ordnung ergibt sich eine Halbwertszeit für die Verweildauer von HCBd in der Hydrosphäre (einschließlich Volatilisierung und adsorptiver Prozesse) von 3-30 Tagen in Flüssen und 30-300 Tagen in Seen und im Grundwasser. Für den Abbau in der Atmosphäre durch Reaktion mit photochemisch gebildeten OH-Radikalen lässt sich nach Atkinson eine Halbwertszeit von 716 Tagen berechnen." (BUA-Bericht)

1.4.1 Atmosphäre

"Atmosphärische HCBd-Konzentrationen über amerikanischen Stadtregionen im Jahr 1982 wurden mit n.n.-1648 ng/m³ angegeben. In der nördlichen und südlichen Hemisphäre wurden 1982-1985 HCBd-Konzentrationen von 0,2-3,2 ng/m³ bzw. 0,8 ng/m³ gemessen." (BUA-Bericht)

1.4.2 Oberflächenwasser

"Aufgrund seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften ist HCBd als ein aus der Hydrosphäre leicht flüchtiger Stoff anzusehen. Trotz der leichten Volatilität ist jedoch wegen der Sorption an Schwebstoffe und Sedimente nur mit einem geringen Übertritt in die Atmosphäre zu rechnen."

"In Oberflächengewässern der BRD wurden 1976/77 im Mittel < 0,1-13,2 µg HCBd/l (max.. 47,1 µg/l) gemessen. Die in den letzten Jahren bestimmten HCBd-Konzentrationen lagen meist unter 0,01 µg/l. Lokal wurden jedoch erheblich höhere Konzentrationen gemessen. Ufer- bzw. Dünenfiltrat des Rheins enthielt < 0,01 bzw. 0,03 mg HCBd/l. In Sediment und Schwebstoffen des Rheins wurden 1982-1989 < 0,1-300 bzw. < 1 – 18 µg HCBd/kg Trockengewicht gefunden; im Sediment und in Schwebstoffen in anderen Oberflächengewässern der BRD waren es < 0,1-220 µg/kg." (BUA-Bericht)

HSDB-Datenbank:

Im Ontario-See, Niagara River und Detroit River wurden Konzentrationen von 0,01, 0,2 und 0,1 ppt gefunden (Datum nicht angegeben). Konzentrationen im Rhein lagen von 1982-85 zwischen 0,01 – 0,1 ppb.

COMMPS-Studie:

HCBd wurde in 6 EU-Mitgliedsstaaten gefunden; 562 Meßstellen wurden analysiert, es gab 1323 positive Befunde von insgesamt 10920 Probenahmen. Die mittlere Konzentration (arithmetisches Mittel) lag für die Jahre 1994-97 bei 0,0093 µg/l.

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

"Trinkwasser enthielt 1976 – 1978 < 0,01 bis max. 0,8 µg HCDB/l.

In kontaminierten Grund- und Brunnenwasser (Schweiz, USA) wurden mittlere HCDB-Konzentrationen von 0,15 – 0,3 µg/l (max. 2,53 µg/l) gemessen. In Sickerwasserproben niederländischer Mülldeponien von 1973/74 lagen die HCBD-Gehalte bei n.n. bis 55 µg/l."

In New Orleans Trinkwasser werden Konzentrationen von 0,04 – 0,7 µg/l gefunden. Die höchste HCBD-Konzentration im Kranenwasser in der Nähe des Love Canals (ehemals als Deponie benutzt) lagen bei 170 ng/l.

1.4.4 Boden

"Im Boden des Hamburger Raums war HCBD 1984 nicht nachweisbar bei einer Nachweisgrenze von 0,1 µg/kg. In den USA wurden vor 1979 in der Umgebung von Tetrachlorethen- und Trichlorethen-produzierenden Anlagen maximale Bodenkonzentrationen von 980 mg/kg gefunden."

HCBD-Konzentrationen lagen in der Nähe eines Chemie-Produzenten bei 0,11 µg/g; an der Grenze zu zwei anderen Anlagen lagen sie bei 0,15 und 0,34 µg/g.

Sediment-Konzentrationen in amerikanischen Seen und Flüssen liegen in Bereichen von 0,002 – 11 mg/kg.

COMMPS-Studie:

In 5 EU-Mitgliedsstaaten im Monitoring; positive Befunde in 221 Proben aus 501 untersuchten. Mittlere Konzentration in den Jahren 1994-94: 5,58 µg/kg (arithm. MW).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

"In Nutzpflanzen fand keine nennenswerte Akkumulation statt." (BUA-Bericht)

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Tomaten: 0,8 mg/kg (keine Angabe ob Feucht- oder Trockengewicht), England

Dunkle Trauben: 3,7 mg/kg (dito), England

In einer Untersuchung von Lebensmitteln im Umkreis von 40 km um eine Firma, die Tetrachlorethylen herstellt, wurde kein HCBD gefunden.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Angaben vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. EJ0700000)
--

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	82	mg/kg		unlistd	RTECS
oral	Maus	LD50	87	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	100	mg/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

In Geosphäre und Biosphäre war Hexachlorethan nur in Einzelfällen nachweisbar. Eine Quantifizierung wurde nicht angegeben.

Fazit:

Da die Verbindung keine ausreichende Bodenrelevanz aufweist, wird sie als nicht-prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration angesehen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Nebenprodukt; Anwendung in Zubereitungen bei der Erzeugung künstlicher Nebel und bei der Entgasung von Leichtmetallschmelzen, Ausgangsstoff bei der Herstellung von Trichlortrifluorethan. Als Verunreinigung in Tetrachlorethen enthalten.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

2,1 – 50,0 mg/l (20 °C) (BUA)

1.2.2 Dampfdruck:

bei 20 °C: 0,29 hPa; 0,53 hPa (BUA)

1.2.3 logPow

3,34; 3,58; 3,6; 3,94; 4,14; 4,62 (ohne nähere Angaben) (BUA)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
59, 15, 60	zweijährige Studie in Kanada; Sand-Aquifer, Kd= 0,81 ± 0,04	Hexachlorethan wird im Boden abgebaut.	BUA
		Evtl. Adsorption an Böden, die Tonmineralien der Smectitgruppe enthalten unter Laborbedingungen. Nach 67 Stunden wurde eine max. Adsorption von 1 µg adsorbiertes Trichlorethen / g eingesetztes Trichlorethen. Für Hexachlorethan wird unter gleichen Bedingungen eine vierfach geringere Adsorptionsrate angegeben.	BUA
3,8 ± 0,8 (log Koc)	Kanada, 1984-1985		BUA
0,81 ± 0,03	Kanada, 1984-1985 Bodensorptionskoeffizient		BUA

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Hexachlorethangehalte, die zwischen 5 und 50 µg/l liegen, können in feuchten Böden und Sedimenten zu etwa 10-20 % abgebaut werden.

1.3 Verhalten im Boden

"In bestimmten Sedimenten reichert sich Hexachlorethan an. Hinsichtlich der Verteilung (Sediment / Wasser-Verteilungskoeffizienten) ist jedoch sein im Wasser gelöster Anteil und die darauf zurückzuführende Verdunstung aus Oberflächengewässern in die Atmosphäre bedeutender."

1.4 Vorkommen in der Umwelt

"Es liegen Hinweise aus neuester Zeit vor, die auf eine gewisse biologische Abbaubarkeit von Hexachlorethan in Abwässern und feuchten Bodenschichten hindeuten. Danach werden ca. 10 – 20 % der Hexachlorethan-Verunreinigungen zu Tetrachlorethen primär abgebaut.

Es ist kein hydrolytischer und kein direkter photochemischer Abbau zu erwarten. Ein photochemisch oxidativer Abbau des Hexachlorethans in der Atmosphäre ist unwahrscheinlich. "

1.4.1 Atmosphäre

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
beim Verbrauch von Tetrachlorethen emittierte Hexachlorethen-Menge	ca. 100 – 150 kg/a (geschätzt)	
Bestimmungen in Atmosphäre und Troposphäre weltweit, 1982-1986	ca. 0,003 µg/m ³ (Nachweisgrenze 0,0001-0,001 µg/m ³)	
Bochum, 1978	0,3 µg/m ³	Spitzenwert

1.4.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Hexachlorethan-Emissionen, die bei der Produktion von Tetrachlorethen ins Abwasser gelangen	< 1 kg/a bis < 20 kg/a	
Gewässer in der BRD 1981-1984	Nachweisgrenze 0,005-0,02 µg/l	Daten lagen meistens unterhalb der Nachweisgrenze

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

keine Angaben vorliegend

1.4.4 Boden

In Geosphäre und Biosphäre war Hexachlorethan nur in Einzelfällen nachweisbar. Eine Quantifizierung wurde nicht angegeben.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

es liegen keine Informationen vor

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

es liegen keine Informationen vor

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. KI4025000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	4460	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	32	g/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LCLo	5900	ppm/8H			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Die physikalischen Eigenschaften sowie die gute Abbaubarkeit lassen keine Geoakkumulation erwarten.

Fazit:

Aufgrund der geringen Bodenrelevanz wird die Substanz als nicht prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Die Verbindung wird ausschliesslich in der chemischen Industrie weiterverarbeitet; es finden nur sehr geringe Einträge in die Umwelt statt, wobei < 500 kg in die Atmosphäre und 82 kg in die Hydrosphäre gelangen.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

3170 g/l bei 10 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 127)

1.2.2 Dampfdruck:

0,2 Pa bei 20 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 127)

1.2.3 logPow

berechnet: -0,51 (nach Leo) (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr.127)

gemessen: 0,2 (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 127)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bemerkung	Sorption	Quelle
30,6 nach Kenaga und Goring	berechnet für die undissoziierte Säure nach der Formel: $\log K_{oc} = 1,377 + 0,544 (\log Pow)$	Geringe bis schwache Bodensorption: Unter Berücksichtigung der Geoakkumulation ist keine nennenswerte Geoakkumulation zu erwarten	BUA-Bericht 127, August 1993

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Die Substanz ist biologisch leicht abbaubar (gemäss OECD) und sollte von daher auch im Boden gut abbaubar sein.

1.3 Verhalten im Boden

Die physikalischen Eigenschaften sowie die gute Abbaubarkeit lassen keine Geoakkumulation erwarten.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1.4.1 Atmosphäre

Es liegen keine Angaben vor; Konzentrationen am Arbeitsplatz sind bekannt.

1.4.2 Oberflächenwasser

Es liegen keine Angaben vor. (BUA-Bericht 127, 1994)

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Monochloressigsäure wurde in den USA in 1988/89 im Trinkwasser nach Chlorierung in Konzentrationen von bis zu 1,2 µg/l gefunden.

1.4.4 Boden

Es liegen keine Informationen vor

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze
--

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)

Es liegen keine Informationen vor

2.2 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring mit begleitender Boden- oder Luftanalytik)

Es liegen keine Informationen vor

2.3 Akkumulation in Pflanzen

Es liegen keine Informationen vor

2.4 Gemessene Transfer-Koeffizienten

Es liegen keine Informationen vor

2.5 Abgeschätzte Transfer-Koeffizienten (Modell)

2.6 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Es liegen keine Informationen vor

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

3.1 Futtermittelverordnung (FMVO):

Es liegen keine Informationen vor

3.2 Schadstoff-Höchstmengenverordnung (Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln, vom 23.3.88), geändert am 3.3. 97 (BGBl. I, S. 430):

Es liegen keine Informationen vor

3.3 Bekanntmachung des BgVV – Richtwerte für Schadstoffe in Lebensmitteln (bis 1994 durch ZEBS, ab 1994 durch BgVV):

Es liegen keine Informationen vor

3.4 Technische Hilfsstoff-Verordnung (Verordnung über die Verwendung von Extraktionslösungsmitteln und anderen technischen Hilfsstoffen bei der Herstellung von Lösungsmitteln, BGBl. I S. 3492, 1998):

Es liegen keine Informationen vor

3.5 Lösungsmittel-Höchstmengen VO:

Es liegen keine Informationen vor

3.6 Rückstands-Höchstmengen VO:

Es liegen keine Informationen vor

3.7 Richtlinie des Rates zur 2. Anpassung der Richtlinie 76/769/EEC ... für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen an den technischen Fortschritt (96/55/EEC) („Zubereitungsrichtlinie“):

Es liegen keine Informationen vor

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: AF8575000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	55	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LC50	180	mg/m3		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Im Rahmen der COMMPS-Studie konnte kein Nitrobenzol im Sediment nachgewiesen werden.

In der Nähe von Fabrikanlagen, in denen Benzol hergestellt wurde, konnte die Verbindung in Konzentrationen von 2-191 µg/kg nachgewiesen werden.

Fazit:

Da die Verbindung keine ausreichende Umwelt- und Bodenrelevanz aufzuweisen scheint, wird sie als nicht-prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration angesehen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Hauptsächlich zur Herstellung von Anilin; weitere Verwendung zur Herstellung von Dinitrobenzolen, m-Chlornitrobenzol und Nitrobenzolsulfonsäure und als Lösungsmittel.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

1,9 g/l bei 20 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 59)

1.2.2 Dampfdruck:

0,26 hPa bei 20 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 59)

1.2.3 logPow

berechnet: 2,0 (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 59)

gemessen: 1,85 – 1,86; 1,59 (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 59)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bemerkung	Sorption	Quelle
		Nitrobenzol wird nur mäßig vom Boden adsorbiert, abhängig vom Kohlenstoffgehalt.	BUA-Bericht 59, Januar 1991
86 (mittlere Koc-Wert) nach Briggs	20±2 °C, Bodenproben aus vier Ackerböden ("Batcom, silt loam"), pH 6,1-7,5 in 0,01 M CaCl ₂ , Gehalt an organischer Materie von 1,09-4,25 %, Anfangskonzentration Prüfsubstanz 5, 10, 15 und 20 mg/l.		BUA-Bericht 59, Januar 1991
170-370 nach Loekke	berechnet mit Freundlich-Gleichung		BUA-Bericht 59, Januar 1991
67 nach Roa und Griffin	Berechnet über die empirische Regressionsgleichungen nach Hassett. (aus der Wasserlöslichkeit oder logPow)	Nitrobenzol zeigt eine hohe Mobilität im Boden, die sich in kohlenstoffreichen Böden verringert.	BUA-Bericht 59, Januar 1991

1.3 Verhalten im Boden

Wird nur mäßig adsorbiert; die Sorption ist abhängig vom organischen Kohlenstoffgehalts des Bodens.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

"Aufgrund der physikochemischen Eigenschaften dürfte der Hauptanteil des in die Umwelt eingetragenen Nitrobenzols in der Hydrosphäre (ca. 60 %) vorliegen, ein weiterer Teil in der Luft (ca. 35 %)." (BUA-Bericht)

Unter Umweltbedingungen ist keine Hydrolyse zu erwarten.

1.4.1 Atmosphäre

Der photochemische Abbau verläuft langsam. Die HWZ für den Abbau mit Ozon beträgt mind. 2 Jahre. Die Reaktion von Hydroxylradikalen hat eine HWZ von 3-17 Wochen.

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Wohn- als auch Industriegebiete (USA)	29,2 µg/m ³	

1.4.2 Oberflächenwasser

Die HWZ beim photolytischen Abbau im Wasser beträgt einige Monate, die HWZ für die Reaktion mit Hydroxylradikalen in den oberen Schichten von Oberflächengewässern von mindestens 25 Tagen.

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Rhein (Deutschland, 1984-1988)	< 1,6 µg/l	Schwankungsbreite von 0,02 – 4,7 µg/l
Deutschland (1994-97)	Keine positiven Befunde	COMMPS-Studie

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Lek bei Hagenstein, 1986	Mittelwert 0,1 µg/l; Höchstwert 0,7 µg/l (50 Proben)	nach der Bodenpassage

1.4.4 Boden

Im Rahmen der COMMPS-Studie konnte kein Nitrobenzol im Sediment nachgewiesen werden.

In der Nähe von Fabrikanlagen, in denen Benzol hergestellt wurde, konnte die Verbindung in Konzentrationen von 2-191 µg/kg nachgewiesen werden.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)

2 Spezies von Makroalgen zeigten Konzentrationen von etwa 20 ppb.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Informationen vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: DA6475000)

4.1 Orale Toxizität**4.1.1 Akut**

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Frau	TDLo	200	mg/kg			RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LDLo	600	mg/kg		unlistd	RTECS
dermal	Ratte	LD50	2100	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität**4.3.1 Akut**

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LC50	556	ppm	4H		RTECS

4.3.2 Repeated Dose**Sonstige**

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
unreported	Mann	LDLo	35	mg/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Im Boden sollte die Verbindung resistent gegenüber Oxidation und chemischer Hydrolyse sein. Anaerober Abbau wird beobachtet, wobei Toluidin ein Abbauprodukt ist. Jedoch sind die Beobachtungen nicht ausreichend, um von einem möglichen Eliminierungsprozess sprechen zu können. Ein aerober Abbau scheint nicht stattzufinden.

Nitrotoluole sollten in Böden relativ bis sehr mobil sein; eine langsame Verflüchtigung von trockenen Bodenoberflächen wird beobachtet.

Angaben zu Konzentrationen im Boden sind nicht dokumentiert.

Fazit:

Da die Verbindung keine ausreichende Bodenrelevanz aufzuweisen scheint, wird sie als nicht-prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration angesehen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Wird verwendet zur Herstellung von Farbstoffen, Toluidin, Nitrobenzoesäuren; desweiteren von Flotationsmitteln und Inhibitoren. Anwendung in einigen Detergentien-Formulierungen und in der Reifenindustrie.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

„unlöslich“ (HSDB)

1.2.2 Dampfdruck:

1.2.3 logPow

1,75 (HSDB)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
124 - 513	berechnet ($\log P_{ow} = 2,30 - 2,45$; Wasserlöslichkeit zwischen 442 und 652 mg/l bei 30 °C)	Hohe Mobilität in Böden; würde nur leicht an suspendiertes Sediment und Sediment sorbieren.	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Unter anaeroben Bedingungen findet Abbau zum Toluidin statt. Eine Studie über Nitrotoluole zeigte, daß unter aeroben Bedingungen in einer gemischten Kultur von Mikroorganismen Persistenz von > 64 Tagen auftrat.

1.3 Verhalten im Boden

Im Boden sollte die Verbindung resistent gegenüber Oxidation und chemischer Hydrolyse sein. Anaerober Abbau wird beobachtet, wobei Toluidin ein Abbauprodukt ist. Jedoch sind die Beobachtungen nicht ausreichend, um von einem möglichen Eliminierungsprozess sprechen zu können. Ein aerober Abbau scheint nicht stattzufinden.

Nitrotoluole sollten in Böden relativ bis sehr mobil sein; eine langsame Verflüchtigung von trockenen Bodenoberflächen wird beobachtet.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Haupteintragspfade in die Umwelt entstehen bei der Produktion, Nutzung und Entsorgung sowie in Anlagen, die diese Verbindungen als Nebenprodukte herstellen (Hersteller von Dinitrotoluol, Trinitrotoluol, Zwischenprodukte für Gummi und Pflanzenschutzmittel, verschiedene Azo-Farbstoff-Zwischenprodukte).

1.4.1 Atmosphäre

Falls Einträge in die Atmosphäre stattfinden, sollte die Verbindung ausschliesslich in der Gasphase vorliegen. Überwiegender Entfernungsprozess sollte die indirekte Photolyse durch Reaktion mit Hydroxylradikalen sein (geschätzte HWZ liegt bei 8 Stunden). Photolytische Abbauprodukte sind 2-Methyl-6-nitrophenol und 2-Methyl-4-nitrophenol (o-Isomer), 3-Methyl-4-nitrophenol, 3-Methyl-2-nitrophenol und 3-Methyl-6-nitrophenol (m-Isomer) sowie 2-Methyl-6-nitrophenol (p-Isomer).

Probenahme	Konzentration	Weitere Details	Quelle
Deepwater, NJ, Umgebungsluft von Du Pont Plant	47 ng/cu m	o-Nitrotoluol	HSDB
Deepwater, NJ, Umgebungsluft von Du Pont Plant	59-89 ng/cu m	m- und o-Nitrotoluol	HSDB

1.4.2 Oberflächenwasser

Im Wasser sollten Oxidation, chemische Hydrolyse, Adsorption an suspendiertes Sediment und Sediment sowie Bioakkumulation keine signifikanten Fate-Prozesse sein. Es sollte sowohl eine Photolyse als auch eine Verflüchtigung von der Wasseroberfläche stattfinden (geschätzte HWZ: 18-24 Stunde in Wasser 1 m tief bei einer Fließgeschwindigkeit von 1 m/s und einer Windgeschwindigkeit von 3 m/sec). Aerober Bioabbau könnte eintreten vorausgesetzt eine Akklimatisierung hat stattgefunden. Basierend auf Monitoring-Daten wurden die HWZ in 4-5 m Tiefe auf 3,2 und 2,7 Tage geschätzt.

Probenahme	Konzentration	Weitere Details	Quelle
Waal River, Niederlande 1974	4,5 µg/l (max. 18,1 µg/l)	o- and p-Nitrotoluol	HSDB
Maas River, Niederlande 1974	0,3 µg/l		HSDB
Rhein	10 µg/l	o-Nitrotoluol	HSDB
Rhein	1 µg/l	m-Nitrotoluol	HSDB
Rhein	10 µg/l	p-Nitrotoluol	HSDB

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

o-Nitrotoluol wurde in Deutschland im Trinkwasser qualitativ nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert.

1.4.4 Boden

Es liegen keine Angaben vor.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Angaben vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Angaben vor.

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Fazit:

Die Verbindung wird aufgrund eines möglichen Eintrages über Klärschlämme im Rahmen des Vorhabens betrachtet.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Additiv in einer Reihe von chemischen Endprodukten (Harze, Kunststoffe); Haupteintrag dürfte jedoch bei Bildung aus Nonylphenolethoxylaten sein, die vielfältig im industriellen und privaten Bereich genutzt werden.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

6 mg/l bei 20°C (andere Werte werden diskutiert, pH-Abhängigkeit)

1.2.2 Dampfdruck:

circa 0.3 Pa bei 25°C (es gibt Hinweise, dass der tatsächliche Wert niedriger liegt).

1.2.3 logPow

Log Kow = 4.48

1.2.45 DT50-Wert (Boden)

Die Verbindung ist nach OECD „inherent“ abbaubar. Gemäß anderer Studien liegt Evidenz für eine substanzielle Abbaubarkeit in Wasser und Boden vor; eventuell nach Adaptation der Mikroorganismen.

Die geschätzte HWZ für den Boden liegt bei ca. 300 Tagen (TGDs?), wobei unter verschiedenen Umweltbedingungen unterschiedliche Werte möglich sind. Möglicherweise ist die Verbindung bei hohen Konzentration toxisch für Mikroorganismen.

1.3 Vorkommen in der Umwelt

1.3.1 Atmosphäre

Nonylphenol, das in die Atmosphäre gelangt, wird dort durch Reaktion mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen mit einer HWZ von etwa 0,3 d abgebaut.

1.3.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration [µg/l]	Weitere Details	Quelle
USA,	n.d. (in 17 Flüssen) < 0,11 – 64 µg/l	verschiedene Regionen, insg. 30 Flüsse untersucht	Naylor et al, 1992a; Radian Corporation, 1990
Schweiz, Glatt	1 – 2,8 µg/l 1 – 10 µg/l (92 Proben) > 10 µg/l (1 Probe) 3 µg/l	1981 1985, 110 Proben untersucht unterhalb eines Einleiters	Ahel and Giger, 1985
Schweiz, Glatt	0,7 – 26 µg/l	1996, 16 Proben	Ahel et al (1996)
Schweiz, Glatt	0.1-0.3 µg/l		Giger et al (1997)
Schweiz, Thur und Rhein	n.d. – 0,13 µg/l		
England Wye Aire Themse Lea	<0.2-0.9 µg/l <1.6-53 µg/l 0.6-1.3 µg/l 0.2-9.0 µg/l		Blackburn and Wal- dock (1995)
Ost-Finnland	0.1-0.8 µg/l (Hintergrund: 0,01 µg/l)	See in 1 km Entfernung von Kläranlage, die Abwasser aus einer Autowaschanlage erhält	Suoanttila, 1996
Bayern	0,1 – 0,4 µg/l 0,01 – 0,08 µg/l	Unterhalb von Kläranlagen, Nachweisgrenze: 1 ng/l Andere Stellen im Fluß	Zellner and Kalbfus (1997)
Hessen	< 0,5 µg/l	Messungen durch Hessische Landesanstalt für Umwelt, 1991 – 95,	Fooker et al, 1995
Main, 1989-91	0,007-3,3 µg/l 0,009-1,3 µg/l	Bund-/Länderausschuß für Umweltchemika- lien	BLAU, 1995

1.3.3 Boden

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details	Quelle
Finnland	Anfangskonz.: 4,7 mg/kg TG Nach 322 d: 0,46 mg/kg TG Ohne Klärschlamm: < 0,02 mg/kg TS	Untersuchung von Boden, der mit Nonylphenol-belastetem Klärschlamm beaufschlagt worden ist.	Maromini et al (1992)
Finnland	7 – 375 mg/kg	Klärschlamm	Maromini et al (1992)
Dänemark	780 µg/kg TS	Kompost, Ethoxylat	
Dänemark	0,007 mg/kg (lehmi- ger Boden) 0,003 mg/kg (sandi- ger Boden)		Krogh et al (1996)

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Informationen vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SM 5600000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Maus	LD50	1231	mg/kg		unlistd	RTECS
Oral	Ratte	LD50	580	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	2140	ul/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Es wurden vornehmlich Klärschlämme untersucht, die ihrerseits landwirtschaftlich eingesetzt werden. Konzentrationen liegen dabei zwischen „nicht nachweisbar“ (Nachweisgrenze bei 3 µg/kg TG) und 15000 µg/kg TG in Abhängigkeit vom Ursprung des Klärschlamms. Rückläufige Tendenzen über die Jahre 1980 – Ende der 90er Jahre sind feststellbar.

Unter Nutzung der in den TGDs festgelegten Szenarien können regionale und lokale Bodenkonzentrationen berechnet werden. Die abgeschätzten Konzentrationen liegen dabei bei 464 µg/kg TG für ein lokales Szenarium und 0,012 µg/kg für den regionalen Ansatz.

Fazit:

Angaben zu Konzentrationen in Böden liegen nicht vor; die angegebenen Konzentrationen sind berechnet respektive stammen aus Klärschlämmen. Ebenfalls berechnet sind Pflanzenkonzentrationen. Vor Ableitung eines pflanzenbezogenen Bewertungsmaßstabes sind Untersuchungen zur tatsächlichen Pflanzenaufnahme über das Boden-Wurzel-System durchzuführen, um die Relevanz dieses Pfades zu belegen.

Die Substanz ist nicht als prioritär für die Klärschlamm-Diskussion eingestuft und dürfte in Hinblick auf diesen Pfad in D kaum eine Rolle spielen.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt zur Herstellung von Farben und Pigmenten, in Formulierungen von Motten-Repellents, als Biozid im sanitären Bereich (zur Verhinderung von Geruchsbildung). Ist für einige Anwendungen (als Pflanzenschutzmittel sowie als zusätzliches Additiv zur Geruchsunterbindung) in Schweden verboten; Liste 1-Stoff der Richtlinie 76/464/EEC.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

60 - 70 mg/l (20 °C)

1.2.2 Dampfdruck:

160 - 170 Pa (20 °C)
1330 Pa (54.8 °C)

Henry-Konstante: 240 - 262 Pa x m³/mol (20 °C)

1.2.3 logPow

log Pow = 3.37 - 3.39 (experimentell)

1.2.4 Koc-Wert

Boden	Sand %	Schluff %	Ton %	org C %	pH	Kf l/kg	1/n	Kp l/kg	Koc l/kg	Quelle
Sandiger Bodenl	86.5	7.5	1.4	2.2	4.8	8	0.96		364	van Gestel et al (1991)
OECD-Boden	72.1	7.4	8.1	4.7	5.9	18	0.65		383	van Gestel et al (1991)
Schluffiger Lehm	9	68	21	1.1					273	Chiou et al. (1983)
Parabraunerde	12.9	64.3	19.6	0.76	7.45	5.5	1.07		724	Frische et al. (1981)
Podsol	81.5	10	7.2	3.56	3.88	26.5	0.76		744	Frische et al. (1981)
Rendzina	8.5	68.3	20.6	1.11	7.9	8.3	0.87		748	Frische et al. (1981)
Aquifer				0.024	5.3			0.143	595	Miller et al. (1989)

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Es liegen keine DT50-Werte aus standardisierten Tests vor. Aus diesem Grund wurde die Abbaurrate gemäß TGDs abgeschätzt und liegt bei $k = 0,023 \text{ d}^{-1}$.

1.3 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung gelangt über Abfallströme in die Umwelt und wird beispielsweise über Klärschlamm auf den Boden aufgetragen.

1.3.1 Atmosphäre

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details	Quelle
Müllverbrennungsanlagen in D	0.03 - 0.15 µg/Nm ³	Doppelbeprobung, keine Jahresangabe	Ballschmitter et al., 1988
Müllverbrennungsanlage, Berlin	0.440 mg/Nm ³	Anaerobes Gas, Abfall unbekannter Herkunft, keine Jahresangabe	Höfler et al., 1986
Stadt Hamburg	0.08 - 0.3 µg/m ³	12 verschiedene Meßstellen, Messungen wurden während eines Jahres durchgeführt	Funcke et al., 1988
Innenstadt Essen	0.147-0.269 µg/m ³ ;	16 Probenahmestellen, 1/2stündige Messungen, 1987-88	Beier et al., 1989
Hoechst, Frankfurt am Main	bis 4 µg/m ³	224 Proben; 97 % unterhalb der Nachweisgrenze von 1 µg/m ³ , 1987 bis 1988	Hoechst AG, 1988

* Nm³ = Standard m³, berechnet für 1013 hPa und 20°C

1.3.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration [µg/l]	Weitere Details	Reference
Rhein-Main Gebiet	0.02 - 0.44	Die maximale Konzentration wurde in der Nähe einer Produktionsstätte gemessen, 1989-91	Engler-Bunte-Institut, 1992
Rhein	0.02 - 0.13	90. Perzentile von 9 Probenahmestellen, 444 Messungen; 0.06 - 0.46 µg/l; 1990-91	UBA, 1996
Rhein	<0.01 - 0.06	4 Meßstellen, 257 Messungen; 1990-94	DVGW, 1995
Neckar	<0.01-0.09	3 Meßstellen; 98 Messungen; 1990-94	DVGW, 1995
Donau	<0.01 - 0.08	1 Meßstelle; 62 Messungen; 1990-94	DVGW, 1995
Main	<0.01 - 0.30	1 Meßstelle; 130 Messungen; 1992-94	DVGW, 1995
Main	0.02 - 0.04	48 Messungen; 1992-93	ARW, 1993
Rhein, Wupper, Sieg, Erft, Ruhr, Lippe	< 0.5	1988-89	LWA, 1989
Emscher-Mündung	0.5 - 1.5	6 Messungen; 1988	LWA, 1992
Wupper	< 0.5 - 0.8	31 Messungen; davon 30 Proben < 0.5 µg/l, 1 Probe = 0.8 µg/l; 1990	LWA, 1992
Aller, Weser, Elbe, Mulde, Schwarze Elster	< 0.1 - 2	108 Messungen ; 16 Meßstellen; 1993	UBA 1996

1.3.4 Boden

Es wurden vornehmlich Klärschlämme untersucht, die ihrerseits landwirtschaftlich eingesetzt werden. Konzentrationen liegen dabei zwischen „nicht nachweisbar“ (Nachweisgrenze bei 3 µg/kg TG) und 15000 µg/kg TG in Abhängigkeit vom Ursprung des Klärschlammes. Rückläufige Tendenzen über die Jahre 1980 – Ende der 90er Jahre sind feststellbar.

Unter Nutzung der in den TGDs festgelegten Szenarien können regionale und lokale Bodenkonzentrationen berechnet werden. Die abgeschätzten Konzentrationen liegen dabei bei 464 µg/kg TG für ein lokales Szenarium und 0,012 µg/kg für den regionalen Ansatz.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

- Honig-Proben: 55 Proben, in 35 Proben konnte kein pDCB festgestellt werden, während in 10 Proben der pDCB-Gehalt zwischen 0.0005 und 0.01 mg/kg lag; in weiteren 10 Proben lag er zwischen 0.011 und 0.036 mg/kg (Hamann et al., 1990).
- Honig-Proben: 98 Proben, <0.01 mg pDCB/kg Honig wurde in 14 Proben nachgewiesen; 4 Proben enthielten 0.05 - 0.06 mg pDCB/kg. Höhere Konzentrationen wurden in importiertem Honig analysiert, wobei in 3 aus 32 Proben zwischen 0.05 - 0.11 mg/kg nachweisbar waren (Landesuntersuchungsamt für das Gesundheitswesen Südbayern Oberschleissheim, 1993).

Aufnahmen von pDCB aufgrund der Produktion und unter Nutzung von Szenarien [Angaben in mg/kg Körpergewicht Tag]:

Tägliche Dosis durch Aufnahme von Trinkwasser	0.00013
Tägliche Dosis durch Aufnahme von oberirdischen Pflanzenteilen	0.00011
Tägliche Dosis durch Aufnahme von unterirdischen Pflanzenteilen	0.00003

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. CZ 4550000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Mensch	LDLo	857	mg/kg		unlistd	RTECS
oral	Mensch	TDLo	300	mg/kg			RTECS
oral	Ratte	LD50	500	mg/kg		unlistd	RTECS
unreported	Mensch	LDLo	221	mg/kg		unlistd	RTECS
unreported	Mensch	LDLo	357	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD50	> 2	g/kg		unlistd	RTECS
dermal	Ratte	LD50	> 6	g/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

PCP wird wegen seiner fungiziden und bakteriziden Wirkung als Konservierungsmittel für Holzschutz, Textil und Leder eingesetzt. Außerhalb Europas auch als Insektizid und Herbizid.

Stellt eine Quelle für PCDDs und PCDFs dar; bei unvollständiger Verbrennung können noch zusätzliche Mengen entstehen. Bildung aus chlorierten Aromaten, z.B. Hexachlorbenzol.

PCP ist in der Umwelt als biologisch schwer abbaubar einzustufen; positive Befunde in Wasser, Sediment und Boden. Es liegen eine Reihe von Untersuchungen zur Aufnahme durch die Pflanze vor.

Fazit:

Unter Nutzung der Ergebnisse weiterer experimenteller Untersuchungen (weitere Pflanzen und Böden; genau dokumentierte Bedingungen), die noch durchgeführt werden müßten, sollte ein Prüfwert abgeleitet werden. Damit ist die Verbindung prioritär zur Einbeziehung in das weitere Ableitungsprocedere.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

PCP wird wegen seiner fungiziden und bakteriziden Wirkung als Konservierungsmittel für Holzschutz, Textil und Leder eingesetzt. Außerhalb Europas auch als Insektizid und Herbizid. Stellt eine Quelle für PCDDs und PCDFs dar; bei unvollständiger Verbrennung können noch zusätzliche Mengen entstehen. Bildung aus chlorierten Aromaten, z.B. Hexachlorbenzol.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

0,014 g/l (20 °C; pH 5); 2,0 g/l (20 °C; pH 7); 8,0 g/l (20 °C, pH 8); 15,0 g/l (20 °C; pH 10)

1.2.2 Dampfdruck:

$5,1 \times 10^{-5}$ hPa (20 °C)

1.2.3 logPow

ca. 5 (pH 2)
3,69 (H₂O bidest.)
ca. 3 (pH 7)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
900			BUA
472	Alfisol		BUA
448	Entisol		BUA
2479	Spodosol		BUA

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Herbizide Wirkung bleibt auf bewässerten Reisfeldern nur 2-3 Wochen erhalten, auch wenn PCP unter anderen Bedingungen sehr persistent sein kann. Abbau führt zu verschiedenen Metaboliten.

1.3 Verhalten im Boden

"PCP ist in der Umwelt als biologisch schwer abbaubar einzustufen. Sein mikrobieller Abbau konkurriert mit seiner fungiziden und bakteriziden Wirkung. Dennoch werden in Gewässern, Kläranlagen, Böden und Sedimenten eine Reihe PCP-abbauender Mikroorganismen nachgewiesen. Ihre Wirkung setzt oftmals erst nach längerer Adaptionsperiode ein und kann nach längerer Zeit wieder zum Erliegen kommen. Der Abbau erfolgt über Chinonbildung und kann bis zur vollständigen Mineralisierung führen. Unter bestimmten Bedingungen kann es in Kläranlagen zu Eliminationen kommen, deren Bedeutung für eine Abschätzung der biologischen Abbaubarkeit im Freiland jedoch unklar ist.

Freies oder in Wasser gelöstes PCP wird unter Einwirkung von Sonnenlicht binnen weniger Tage photomineralisiert., verstärkt bei Adsorption an Feststoffen. Dieser Abbau entfällt, wenn PCP in tiefere Bodenschichten oder ins Grundwasser gelangt ist. Über die Toxizität der Zwischenprodukte des photochemischen und biologischen Abbaus liegen wenig zuverlässige Daten vor."

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Eintragswege sind Verdampfung und Auswaschung.

Aufgrund der physikalischen Eigenschaften (Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit) ist PCP in der Umwelt mobil, so dass es sich ubiquitär verteilen kann.

1.4.1 Atmosphäre

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details	Quelle
	0,09 – 8 ng/m ³		BUA
Raumluft	zwischen 0,8 und 8 µg/m ³		BUA

1.4.2 Oberflächenwasser

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details	Quelle
Rhein, Elbe, andere deutsche Flüsse sowie Ästuaren (ab 1980)	durchschnittlich 0,02-0,4 µg/l maximal bis zu 3,5 µg/l		BUA

COMMPS-Studie:

In 8 EU-Mitgliedsstaaten im Monitoring. 584 Meßstellen, 1749 von 13181 Probenahmen positiv in den Jahren 1994-97. Die mittlere Konzentration lag bei 0,45 µg/l (arithm. MW), die 90. Perzentile bei 0,135 µg/l.

1.4.3 Boden

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details	Quelle
PCP-Hersteller, Schweiz	25-140 µg/kg TG (0-10 cm) 33 – 184 µg/kg TS (20-30 cm)	4 Meßstellen	HSDB
Finnland	Bis 45,6 mg/kg in 0-5 cm Tiefe 0,14 mg/kg Hintergrund: 0,012 mg/kg	Sägewerk Lagerbereich des Sägewerks	HSDB
Pyhaoja Brook, Finland	0.012 to 0.227 µg/g Sediment (Trockengewicht)		HSDB
Böden und Sedimente innerhalb Europas	< 35 µg/kg	in der Umgebung von PCP-verarbeitenden Betrieben können die Werte höher sein	BUA

COMMPS-Studie:

Die Verbindung wird in 4 EU-Mitgliedsstaaten im Monitoring überwacht. In den Jahren 1994-97 insgesamt 62 positive Befunde im Sediment (aus 255 Messungen). Der arithm. MW liegt bei 25,84 µg/kg Sediment.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Akkumulation in Pflanzen

Es liegen eine Reihe von Arbeiten zur Aufnahme von PCP durch Pflanzen vor.

- Applikation von ^{14}C -PCP entsprechend 23 kg Gesamt PCP / ha; nach 1 Woche bereits 3% der applizierten Radioaktivität in Pflanzen, davon 90% in unveränderter Form. Nach einer Vegetationsperiode wurden in der Pflanze 12,9%, im Boden 36,5% nachgewiesen.
- Besprühte Baumwollpflanzen nahmen bis zu 2 mg/kg in Samenkörnern auf und das 10-15fache in Samenkapseln. Eine Übertragung auf Hafer durch nach Vermahlung unter den Boden gemischte Kapseln war nicht nachweisbar.
- Möhren nahmen aus einem mit etwa 1,1 kg/ha belasteten Boden 0,03 mg/kg auf, der größte Teil blieb in der behandelten Bodenschicht.
- Blätter und Wurzeln (in Nährlösung) von Zuckerrohr wurden mit ^{14}C -PCP behandelt. Es fand praktisch keine Aufnahme des PCPs statt, es fand kein Transport in der Pflanze statt. Verluste waren durch Verflüchtigung und Blattabfall bedingt.
- Das Oberflächenwachs von Nadeln in Schweden (1984-86 gesammelt) enthielt 1 ng/g im Bereich der Windfahne nach einer Sprayprogramm in Ostdeutschland (Hintergrundwert liegt etwa bei 0,48 ng/g)
- Verschiedenste Meßstationen in Westdeutschland, Dänemark, Norwegen und Schweden wiesen im Oberflächenwachs von Nadeln Konzentrationen von 0,6 – 7,3 ng/g Frischgewicht auf.

2.2 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

- Korn und weitere Getreideprodukte: 0.0048 ppm (12 positive Proben).

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SM6300000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	27	mg/kg			RTECS
Oral	Mann	LDLo	401	mg/kg			RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Ratte	LD50	96	mg/kg			RTECS
dermal	Kaninchen	LDLo	40	mg/kg			RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LC50	355	mg/m3			RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Durch Auswascheffekte kann das in der Atmosphäre vorhandene Phenol durch Niederschläge auf den Boden gelangen (geschätzte Mengen liegen bei 2000 t Phenol / a).

Mit dem Klärschlamm gelangten 1988 in der alten Bundesrepublik Deutschland etwa 1100 – 1400 kg Phenol auf den Boden.

An unbelasteten Standorten ist Phenol im Boden in der Regel nicht nachweisbar, was auf den leichten biologischen Abbau zurückzuführen ist. Ist dieser nicht möglich (Leckagen mit hohem Phenoleintrag), ist mit einem schnellen Transport mit dem Sickerwasser in das Grundwasser zu rechnen. Eine Auswertung der VIEW-Datenbank des UBA (Stand 1988) ergab positive Nachweise von Phenol in ca. 10% der Proben von Sondermülldeponien. Mit Phenol kontaminierte Böden bei einem Gaswerk nahe Kopenhagen wiesen Konzentrationen zwischen 50 – 29000 µg/kg auf. In britischen Böden (nicht näher beschrieben) wurden Konzentrationen bis zu 600 µg/kg gemessen.

Abbau durch höhere Pflanzen ist beobachtet worden, zum Beispiel Metabolismus von Phenol in Spinat: die Aufnahme durch die Pflanze ist allerdings gering; die Blätter und Stiele enthalten etwa 0,05% des eingesetzten Phenols, die Wurzeln nur 0,007-0,019%.

Eine Reihe von Wasserpflanzen bauen die Verbindung ebenfalls ab (Nutzung in Pflanzenkläranlagen).

Fazit:

Aufgrund der relativ guten Metabolisierung durch Pflanzen, der geringen Pflanzenaufnahme und der guten biologischen Abbaubarkeit in Böden (abgesehen von Ausnahmen wie Sondermülldeponien) sollte die Verbindung für den Pfad Boden-Pflanze keine ausgeprägte Rolle spielen und nicht für eine Prüfwerteableitung herangezogen werden.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt für organische Synthesen; Endprodukte sind zum Beispiel: Phenolharze, Bisphenol A, Faserherstellung, Caprolactam, Alkylphenole.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

84 g/l (20 °C) (BUA)

1.2.2 Dampfdruck:

0,2 hPa (20 °C) (BUA)

1.2.3 logPow

gemessen bei 20 °C: 1,46; 1,47; 1,53

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
16,2-91,2		nach Blume und Ahlsdorf gehört Phenol zu den Verbindungen, deren Bindung an Humus und Ton als sehr gering bis schwach eingestuft werden kann.	BUA
30		Niedrige Sorption an tonige Böden und schluffige Lehme; keine Sorption an Aquiferenmaterial, Montmorillonit und Kaolinit.	HSDB
Log Freundlich: K = - 4		Batcombe schluffiger Lehm Boden	HSDB
16		Brookstone toniger Lehm Bei der Adsorption von Phenol wird eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der phenolischen OH-Gruppe und den H-bindenden Stellen an der organischen Substanz und der Tonoberfläche angenommen, worauf auch der Unterschied zwischen dem aus der Wasserlöslichkeit abgeschätzten Koc-Wert von 7,3 und dem höheren, experimentell ermittelten Koc-Wert von 16,1 hinweist.	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Mineralisierungsgeschwindigkeit in Böden:

Horizont	pH-Wert	Ton [%]	Sand [%]	Schluff [%]	Temp. [°C]	k [h ⁻¹]
Ap	4,8	12,1	27,2	60,7	24	0,334
C	4,9	20,6	24	54,6	24	0,402
Ap	5,6	29,7	22,4	47,9	24	0,619
B24	6,1	75,0	4,6	20,4	24	0,108
Ap	5,4	12	33	55	25	0,260
Ap	5,4	24	17	59	25	0,189

Respirometer-Versuche mit schluffigen Lehm Böden brachten HWZ des Abbaus von 2,7 bzw. 3,5 h (siehe Tab.), BUA-Bericht.

- In einem tonigen Lehm wurde im Serum-Bottle Test nach 5 d eine 100%ige Eliminierung von Phenol beobachtet.

- In einer basenreichen Parabraunerde auf Löß wurde eine HWZ für die Mineralisierung (Bildung von $^{14}\text{CO}_2$) von 2 Wochen festgestellt (2 mg Phenol auf 100 g Boden).
- Für einen feinsandigen Lehm (Weideland bis 15 cm; 61,5% Sand, 31,1% Schluff und 7,4% Ton; Corg = 2,5%; Feuchte 16-18%; Rühren bei 60-80% Feldkapazität) ergab sich eine HWZ von 4 d.

1.3 Verhalten im Boden

Die Verbindung ist mobil und relativ leicht abbaubar. Es sollte jedoch eine Migration in das Grundwasser nicht ausgeschlossen werden.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Einträge in die Umwelt erfolgen beispielsweise bei Herstellung, Verarbeitung und Anwendung, jedoch auch durch Zigarettenrauch, KfZ-Abgase, Verbrennungsanlagen, Kokereien und durch tierische Stoffwechselprodukte.

1.4.1 Atmosphäre

Phenol-Konzentrationen in nicht anthropogen belasteten Gebieten werden mit unter 1 ng/m³ angegeben. In Ballungsräumen sind die Quellen sehr vielschichtig, heute insbesondere der KfZ-Verkehr. Die Konzentrationen liegen zwischen 0,04 – 300 µg/m³.

1.4.2 Oberflächenwasser

Der Phenolindex ist ein routinemässig gemessener Parameter in der Gewässerüberwachung, der deutlich zeigt, dass dieser Stoff – quasi ubiquitär – in einer Vielzahl von Gewässern auftreten kann. „Hintergrundkonzentrationen“ werden mit unter 10 µg/l meist unter 1 µg/l angegeben. Beispiele zeigen Konzentrationen von < 0,1 µg/l bis zu Spitzen von 28000 µg/l.

1.4.3 Grund- und Trinkwasser

Im Grundwasser unter Altlastenstandorten werden relativ häufig Phenolkonzentrationen gemessen. Beispiel: Phenole (Phenolindex) im Grundwasser im Raum Bitterfeld-Wolfen wurden in Konzentrationen zwischen 10 – 30 µg/l gemessen; unter einer stillgelegten Kokerei ergaben sich Konzentrationen zwischen 0,2 – 3,3 mg/l; Phenol im Grundwasser unter einer stillgelegten Fabrik zur Holzimprägnierung wurde in Konzentrationen von < 5 – 10000 µg/l festgestellt.

1.4.4 Boden

Durch Auswascheffekte kann das in der Atmosphäre vorhandene Phenol durch Niederschläge auf den Boden gelangen (geschätzte Mengen liegen bei 2000 t Phenol / a).

Mit dem Klärschlamm gelangten 1988 in der alten Bundesrepublik Deutschland etwa 1100 – 1400 kg Phenol auf den Boden.

An unbelasteten Standorten ist Phenol im Boden in der Regel nicht nachweisbar, was auf den leichten biologischen Abbau zurückzuführen ist. Ist dieser nicht möglich (Leckagen mit hohem Phenoleintrag), ist mit einem schnellen Transport mit dem Sickerwasser in das Grundwasser zu rechnen. Eine Auswertung der VIEW-Datenbank des UBA (Stand 1988) ergab positive Nachweise von Phenol in ca.

10% der Proben von Sondermülldeponien. Mit Phenol kontaminierte Böden bei einem Gaswerk nahe Kopenhagen wiesen Konzentrationen zwischen 50 – 29000 µg/kg auf. In britischen Böden (nicht näher beschrieben) wurden Konzentrationen bis zu 600 µg/kg gemessen.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring mit begleitender Boden- oder Luftanalytik)

Klärschlamm (mit 300µg Phenol/kg Klärschlamm) aus einer kommunalen Kläranlage wurde in einer Dosis von 448 t/ha auf den Boden aufgebracht; im Laufe der Zeit wurden Phenolkonzentrationen im Boden nachgewiesen. In Wurzeln von Sorghum-Sudangra, das auf den so behandelten Sandböden gewachsen war, wurden 26 mg Phenol / kg Wurzelmasse gefunden (Demirjian et al.: Fate of organic compounds in land application of contaminated municipal sludge. J. Water Pollut. Contr. Fed. 59, 32-38 (1987)).

2.2 Akkumulation in Pflanzen

Abbau durch höhere Pflanzen ist beobachtet worden, zum Beispiel Metabolismus von Phenol in Spinat: die Aufnahme durch die Pflanze ist allerdings gering; die Blätter und Stiele enthalten etwa 0,05% des eingesetzten Phenols, die Wurzeln nur 0,007-0,019%.

Eine Reihe von Wasserpflanzen bauen die Verbindung ebenfalls ab (Nutzung in Pflanzenkläranlagen).

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SJ3325000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	317	mg/kg		RTECS
oral	Kleinkind	LDLo	10	mg/kg		RTECS
oral	Mensch	LDLo	14	g/kg		RTECS
oral	Mensch	LDLo	140	mg/kg		RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Bemerkung	Quelle	
dermal	Kaninchen	LD50	630	mg/kg	unlistd	RTECS	
dermal	Ratte	LD50	669	mg/kg		RTECS	

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Bemerkung	Quelle	
Inhalativ	Ratte	LC50	316	mg/m3	unlistd	RTECS	

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

In Bodenproben wurden zwischen 1983 – 84 in Abhängigkeit von der Bodentiefe Konzentrationen zwischen 0,7 – 4 µg/kg TS nachgewiesen.

Akkumulation im Boden: In Boden-, Sediment- und Grabensedimentproben wurde PER in Konzentrationen (0,7 – 4 µg/kg), die um ein Mehrfaches über den Konzentrationen im Sickerwasser (0,02 – 0,6 µg/l) lagen, gefunden. Aufgrund der Wasserlöslichkeit und der geringen Sorptivität kann PER ins Grundwasser gelangen, wo es anaerobem Abbau unterliegt.

Gemessene Konzentrationen in Pflanzen sind auf eine Aufnahme über die Pflanzenoberfläche zurückzuführen.

Fazit:

Aufgrund ihrer Eigenschaften sollte die Substanz keine ausgesprochene Boden- und Pflanzenrelevanz besitzen und wird von daher als nicht prioritär zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration eingestuft. Belastungen von Pflanzen und pflanzlichen Nahrungsmitteln kommen über andere Eintragspfade zustande.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Seit 1950 wichtigstes Lösemittel bei der Textil-Reinigung und bei der Metallentfettung. Dient als Ausgangsstoff für Trichlorethen und für FCKWs. Aufgrund der FCKW-Halon-Verbotsverordnung von 1991 wurde die Produktion zum Teil eingestellt bzw. ist rückläufig (Stand 1991). Weiterer Rückgang seit 1991 aufgrund des Montrealer Protokolls ist wahrscheinlich.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

0,160 g/l (20 °C) (BUA)

1.2.2 Dampfdruck:

19,00 hPa (20 °C) (BUA)

1.2.3 logPow

2,53-2,88 (BUA)

1.2.4 Koc-Wert

Boden	Kf	1/n
Saurer Torf	12,9	1,04
Saurer humusreicher Oberboden	10,4	1,12
Kalkreicher humusreicher Oberboden	5,8	0,91
Ton	0,5	0,95
Sand	0,9	0,6

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Keine Angaben; auf der MITI-Liste wird PER als nicht abbaubar eingestuft. In tiefen Bodenschichten und Grundwasser kann anaerober Abbau stattfinden.

Reduzierungen an Ausgangsmaterial im Test sind – sofern der Test nicht in geschlossenen Systemen durchgeführt wird - auf die Verflüchtigung der Substanz zurückzuführen.

1.3 Verhalten im Boden

siehe andere Kapitel

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung kommt ubiquitär in allen Kompartimenten vor. Die Konzentrationen sollten jedoch rückläufig sein aufgrund der rückläufigen Produktionsmengen und Anwendungsverbote.

1.4.1 Atmosphäre

Ist in der Atmosphäre weltweit nachweisbar, wobei die Konzentrationen in der nördlichen Hemisphäre bei ca. $0,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und in der südlichen Hemisphäre bei etwa $0,24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lagen (1988); die Unterschiede sind darauf zurückzuführen, dass die relevanten Industriestandorte vornehmlich in der nördlichen Hemisphäre angesiedelt sind.

Typische Schwankungen in D (1988) lagen zwischen $0,5 - 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ländliches Gebiet) und $2 - 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (städtisches Gebiet); in Ballungsräumen können bis zu $71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gefunden werden.

Bodenluftkonzentrationen liegen bei $8 - 96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ je nach Tiefe und Standort (NRW, Schwarzwald; bis 15 cm Bodentiefe).

In bodennahem Deponiegas einer ehemaligen Industrieschlammdeponie wurden an verschiedenen Probenahmestellen in 1983-88 zwischen $505 - 83.500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nachgewiesen.

1.4.2 Oberflächenwasser

In fast allen Gewässern (Oberflächenwasser, Grundwasser, Trinkwasser wurde/wird PER nachgewiesen. Konzentrationsbereiche liegen bei:

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Oberflächenwasser, allg.	$< 0,1 - 1300 \mu\text{g}/\text{l}$; Mittelwert: $0,5 \mu\text{g}/\text{l}$	BUA-Bericht, Angaben beziehen sich auf 80er Jahre
EU-weite Messungen, 1994-97	$0,8355 \mu\text{g}/\text{l}$ (arithm. Mittelwert)	COMMPS-Studie: 183 Meßstellen, 4923 Messungen, 3502 positive Befunde

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probennahmeort	Konzentration	Weitere Details
Grundwasser	$< 0,1 - > 1000 \mu\text{g}/\text{l}$	BUA-Bericht, Angaben beziehen sich auf 80er Jahre
Trinkwasser	$< 0,1 - > 100 \mu\text{g}/\text{l}$	BUA-Bericht, Angaben beziehen sich auf 80er Jahre

1.4.4 Boden

Konzentrationen in Gewässersedimenten lagen zwischen 1987 – 89 bei $2 - 300 \mu\text{g}/\text{kg}$.

In Bodenproben wurden zwischen 1983 – 84 in Abhängigkeit von der Bodentiefe Konzentrationen zwischen $0,7 - 4 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS nachgewiesen.

Akkumulation im Boden:

In Boden-, Sediment- und Grabensedimentproben wurde PER in Konzentrationen ($0,7 - 4 \mu\text{g}/\text{kg}$), die um ein Mehrfaches über den Konzentrationen im Sickerwasser ($0,02 - 0,6 \mu\text{g}/\text{l}$) lagen, gefunden. Aufgrund der Wasserlöslichkeit und der geringen Sorptivität kann PER ins Grundwasser gelangen, wo es anaerobem Abbau unterliegt.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring ohne begleitende Boden- oder Luftanalytik)

Die Aufnahme in die Pflanze erfolgt vornehmlich über den Luftpfad, entsprechend werden beispielsweise in Fichtennadeln Konzentrationen von $5,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ Nadeln (Marl, Hauptwindrichtung) und $< 3 \mu\text{g}/\text{kg}$ Nadeln (Nachweisgrenze, Reinluftgebiet) nachgewiesen.

2.2 Konzentrationen in Pflanzen (Monitoring mit begleitender Boden- oder Luftanalytik)

In Fichtennadeln in Tübingen wurden bis zu $3500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Angabe in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Nadeln??) (in den städtischen Gebieten) gefunden mit einer korrespondierenden Luftkonzentration von bis zu $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$; im Schwarzwald wurden Konzentrationen von etwa $1600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Nadeln (Konzentrationsangabe korrekt??) gefunden mit einer korrespondierenden Luftkonzentration von bis zu $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

2.3 Akkumulation in Pflanzen

Bei Lipidgehalten von 5% (Gewichtsprozent) wurden folgende lineare Verteilungsverhältnisse zwischen Luft und Nadeln gefunden:

520 für $< 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Aussenluft (Immissionsmessung)

50 für $50 - 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft im Laborversuch.

Immissionsversuche und Laborversuche scheinen nur bedingt vergleichbar zu sein; die Autoren diskutieren verschiedene Aufnahmemechanismen (BUA_Bericht).

2.4 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Aufgrund der guten Fettlöslichkeit wird PER in einer Vielzahl von Lebensmitteln gefunden. Dabei kann es sich auch – wenn auch nur in untergeordnetem Maße - um pflanzliche Lebensmittel handeln.

Beispiele:

Weizenkleie: $5600 \mu\text{g}/\text{kg}$ nach mehrwöchiger Lagerung

Haferflocken: $< 2 \mu\text{g}/\text{kg}$ dito

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

3.1 Lösungsmittel-Höchstmengen VO:

Art des Lebensmittels	Höchstmenge	Bemerkung
Lebensmittel allgemein	$0,1 \text{ mg}/\text{kg}$	Siehe auch WeinV und KosmetikV

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. KX3850000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Kind	TDLo	545	mg/kg			RTECS
Oral	Ratte	LD50	2629	mg/kg		unlistd	RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
dermal	Kaninchen	LD	>3228	mg/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
inhalativ	Ratte	LC50	34200	mg/m3	8H	unlistd	RTECS
inhalativ	Mensch	TCLo	96	ppm	7H		RTECS
inhalativ	Mann	TCLo	600	ppm	10M		RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Nach Meßdaten aus einem kleinen ackerbaulich genutzten Gebiet der Lößzone des Vorharzes war CCl_4 an jedem Meßpunkt nachweisbar und trat in den oberen Bodenschichten in relativ hoher und im Grabensediment in niedriger Konzentration auf. Die festgestellte Tiefenfunktion der Konzentration deutet in Verbindung mit dem logPow-Wert auf eine relativ stärkere Festlegung der Substanz an Tonmineralien des Bodens bei insgesamt mäßiger Sorption. Die Meßdaten lassen vermuten, daß CCl_4 neben anderen schwer-abbaubaren Stoffen auch in emissionsfernen Gebieten ubiquitär vorkommt.

Fazit:

Die vorliegende Information läßt die Schlußfolgerung zu, daß Tetrachlorkohlenstoff nur eine sehr begrenzte Bodenrelevanz hat, die möglicherweise auf einige wenige Gebiete eng begrenzt ist. Von daher sollte die Verbindung (noch) nicht in das Ableitungsprocedere aufgenommen werden, sondern es sollte im Rahmen einer experimentellen Überprüfung stichprobenartig nachgewiesen werden, ob die Einschätzung korrekt oder falsch ist. Gemäß der erhaltenen Resultate sollte dann weiter verfahren werden.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Lösungsmittel für NCl_3 zur Herstellung von Chlorgas, Verwendung zu Laborzwecken, Produktion von chloriertem Gummi, Paraffin und als Zwischenprodukt zur Herstellung von Pflanzenbehandlungsmitteln, Herstellung von Terephthaloyldichlorid, Reinigung und Absorptionsdestillation von Chlor, Produktion von chloriertem Gummi, Herstellung von Faseroptiken

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

800 mg/l bei 25 °C (BUA,)

1.2.2 Dampfdruck:

119,4 hPa bei 20 °C (BUA,)

1.2.3 logPow

2,6 (BUA,)

1.2.4 Koc-Wert

Koc	Bemerkung	Sorption	Quelle
71	gemessen	sehr mobil im Boden und nur mäßig adsorbierend im Sediment.	HSDB

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Nach längerer lag-Phase kann eventuell ein aerober Abbau stattfinden. HWZ sind nicht bekannt; insgesamt kann jedoch von einer schlechten Abbaubarkeit ausgegangen werden.

1.2 Verhalten im Boden

Nach Meßdaten aus einem kleinen ackerbaulich genutzten Gebiet der Lößzone des Vorharzes war CCl_4 an jedem Meßpunkt nachweisbar und trat in den oberen Bodenschichten in relativ hoher und im Grabensediment in niedriger Konzentration auf. Die festgestellte Tiefenfunktion der Konzentration deutet in Verbindung mit dem logPow-Wert auf eine relativ stärkere Festlegung der Substanz an Tonmineralien des Bodens bei insgesamt mäßiger Sorption. Die Meßdaten lassen vermuten, dass CCl_4 neben anderen schwer-abbaubaren Stoffen auch in emissionsfernen Gebieten ubiquitär vorkommt.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1.4.1 Atmosphäre

Hintergrundkonzentration von 0,146 ppb ($0,934 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Quelle: Bundestagsdrucksache 12/8555 vom 05.10.1994); die Steigerungsrate liegt bei 1,5 % pro Jahr (UBA, 1995).

Die vorliegenden Meßwerte von TCM zeigen bis 1992 eine steigende Tendenz. Dieser Trend setzt sich seit 1992 nicht mehr fort, was auf den drastischen Rückgang der Produktions- und Verwendungsmengen in Westeuropa zurückzuführen ist. In den Jahren 1994 bis 1996 blieben die gemessenen Konzentrationen nahezu konstant, wobei in etwa wieder das Niveau von 1990 erreicht war.

1.4.2 Oberflächenwasser

Die gemessenen Konzentrationen von TCM in überwachten Flüssen haben gegenüber den 70er Jahren stark abgenommen (im BUA-Stoffbericht genanntes Maximum: 1500 µg/l). Der höchste in den 90er Jahren gefundene Wert liegt bei 1,6 µg/l (Lippe, 1991), und alle anderen Messwerte liegen unter 1 µg/l. Ab 1992 liegt die Mehrzahl der Messdaten unter 0,1 mg/l, Maximum 0,54 µg/l (in der Wupper, 1992) (Quelle: BUA-Stoffbericht 215, Ergänzungsberichte V)

1.4.3 Boden

In küstennahen Sedimenten werden bezogen auf Trockengewicht von 0,5 µg/kg als übliche Konzentration angegeben, in gezeitenfreien Abschnitten der Elbe wurden aber auch ca. 13 µg/kg als Höchstwerte gemessen. Zur Kontamination der Böden und der daraus resultierenden überregionalen Grundwassergefährdung liegen nur wenige Untersuchungen vor (Quelle: BUA-Stoffbericht 215, Ergänzungsberichte V).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

es liegen keine Angaben vor

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

3.1 Rückstands-Höchstmengen VO:

Art des Lebensmittels	Höchstmenge	Bemerkung
Getreide	100 ppb (µg/kg)	
Getreiderzeugnissen	10 ppb (µg/kg)	

In Olivenölen und Oliventresterölen wird der Gehalt an halogenierten Lebensmitteln auf max. 100 ppb (µg/kg) pro Einzelstoff begrenzt (EU-Verordnung 2568/91 vom 11.7.1991).

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: FG4900000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Ratte	LD50	2350	mg/kg		unlistd	RTECS
oral	Mann	LDLo	429	mg/kg			RTECS

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
oral	Frau	TDLo	1800	mg/kg			RTECS
oral	Mann	TDLo	1700	mg/kg			RTECS

4.2 Dermale Toxizität

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Dermal	Ratte	LD50	5070	mg/kg		unlistd	RTECS
Dermal	Kaninchen	LD50	> 20	g/kg		unlistd	RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Mensch	LCLo	1000	ppm		unlistd	RTECS
inhalativ	Ratte	LC50	8000	ppm	4H	unlistd	RTECS
inhalativ	Mensch	LCLo	5	pph	5M	unlistd	RTECS
inhalativ	Mensch	TCLo	45	ppm	3D		RTECS
inhalativ	Mensch	TCLo	317	ppm	30M		RTECS
inhalativ	Mensch	TCLo	20	ppm			RTECS

4.3.2 Repeated Dose

Sonstige

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
unreported	Mann	LDLo	93	mg/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Fazit:

Trotz einzelner positiver Befunde in Sedimentproben und Proben in der Nähe von Anlagen ist nicht mit einer ausgesprochenen Boden- und Pflanzenrelevanz zu rechnen, so daß die Verbindung nicht als prioritär zur Ableitung eines Prüfwertes eingestuft wird.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Die Verbindung wurde früher als Pflanzenschutzmittel (Fungizid) eingesetzt. Sie ist heute noch eine Komponente im Pentachlorphenol, das als Holzschutzmittel gebraucht wird.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

0.10 g/100 g Wasser (Temperatur nicht spezifiziert)

1.2.2 Dampfdruck:

4.23X10⁻³ mm Hg bei 25° C

1.2.3 logPow

log K_{ow} = 4.45

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
6040 - 7690; Mittelwert: 6640	Fluß-Sediment, See-Sediment und Aquifer		
6300	Auf Basis des geschätzten log K _{ow} = 4.45	Nicht mobil im Boden	

Im Wasser beruht die Sorption des Phenolates vornehmlich auf einer Verteilung zwischen der wässrigen Phase und dem organischen Material und hängt ab von der Ionenstärke der wässrigen Phase.

Im Laborexperiment sorbierten etwa 40% an Sediment aus dem Wesermündungsgebiet nach 21-stündiger Inkubation. 65% davon wurden – ebenfalls nach 21 h – wieder desorbiert.

Log K_{om} –Werte liegen zwischen 1,27 – 2,75 und wurden an 14 verschiedenen Böden und Sedimenten gemessen (alles mit 2,3,4,6-Tetrachlorphenol).

Freundlich-Sorptionskoeffizienten von 2.173, 6.373, 2.203 und 6.392 wurden an Quarz (pH 7.5), Kalzit (pH 7.2), Kaolinit (pH 7.0), und Montmorillonit (pH 5.3) gemessen.

An zwei Böden, deren organisches Material (OM) bei 2,8 und 2,1% lag, war die Sorption vernachlässigbar gering; ein K_d-Wert von 16.7 wurde an einem Boden mit 12.2% organischen Material gemessen.

K_f-Werte von 95 und 85 an „Holten Boden“ (6.1% organisches Material and 2.4% Ton) and Kooyenburg Boden (3.7% organ. Material and 1.4% Ton) ermittelt.

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

2,3,4,6-Tetrachlorphenol liegt im Labortest (Bodeninokulum) für > 72 Tage in unveränderter Form vor. Eine andere Studie zeigt jedoch, daß 2,3,4,6-Tetrachlorphenol zu einem großen Teil nach 4 Wochen aus dem Boden verschwunden ist (alles HSDB).

1.3 Verhalten im Boden

Bei einer Henry-Konstante von 1.3×10^{-6} atm-cu m/mole sollte die Verflüchtigung von feuchten Bodenoberflächen durchaus eine Rolle spielen. Aufgrund des pKa-Wertes von 5.22 könnte dieser Prozess unter Umwelt-pH-Werten vermindert sein. Eine Verflüchtigung von trockenen Oberflächen ist nicht wahrscheinlich.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

1.4.1 Atmosphäre

Die Verbindung sollte aufgrund ihres Dampfdruckes in der Atmosphäre als Gas – und nicht partikelgebunden - vorliegen. Ein Abbau findet mit photochemisch gebildeten Hydroxylradikalen statt bei einer geschätzten HWZ von 58 Tagen.

Probenahme	Konzentration	weitere Details	Quelle
Städtische Region, Portland, OR	0,064 – 0,32 ng/m ³	Februar bis Mai 1984	HSDB

1.4.2 Oberflächenwasser

Bei einer Henry-Konstante von 1.3×10^{-6} atm-m³/mol volatilisiert 2,3,4,6-Tetrachlorphenol langsam von der Wasseroberfläche. Geschätzte HWZ liegen bei 43 Tagen (Modell-Fluss) und 320 Tagen (Modell-See). Dabei ist die Verflüchtigungsrate jedoch stark pH-Wert abhängig, da bei einem pKa-Wert von 5,22 ein Teil in ionisierter Form vorliegt.

Probenahme	Konzentration	weitere Details	Quelle
Rhein, Niederlande	0,14 ppb	1976, Median	HSDB
	0,07 ppb	1980, Median	
Mosel und Ijssel-Meer	0,05 – 0,06 ppb		HSDB
Fluss-Seen-System, Schweden	310 ppb; < 1 – 3,2 ppb	Unmittelbar nach einem Unfall; Flussabwärts und mehrere Tage nach Eintrag	HSDB
Fluss-System in Zagreb	8 – 115 ng/l	Kleine Flüsse in der Nähe von Industrieanlagen	HSDB
Finnland	0,024 – 16,4 µg/l	12 verschiedene Zonen in einem finnischen Bach	HSDB
Vatia See, Zentralfinnland	40 – 90 ng/l		HSDB
Bothnischer Meerbusen	< 1 – 84 ng/l		HSDB
Portland, OR	10 – 34 ng/l	Regenwasser-Proben	HSDB
Süd Finnland	83 – 602 ng/l	Geschmolzener Schnee	HSDB

1.4.3 Grund- und Trinkwasser

Probenahme	Konzentration	weitere Details	Quelle
Zagreb	Max. 270 ng/l	Grundwasser, Brunnen	HSDB
Finnland	0,13 µg/l	Grundwasser, in der Nähe einer finnischen Deponie	HSDB
Zentral-Finnland	0,01 – 0,57 µg/l	Grundwasser; Mühle, die die Verbindung als Holzschutzmittel nutzt	HSDB
Finnland	9 – 16 ng/l	Trinkwasser	HSDB

1.4.4 Boden

Probenahme	Konzentration	weitere Details	Quelle
Neuseeland	2,1 – 3,6 ng/g	Sediment-Proben; in der Nähe einer Papiermühle, 1991/92	HSDB
Bothnischer Meerbusen	0,04 – 18 ng/g Trockengewicht	1983, Sediment-Proben	HSDB
Finnland	0,024 – 1,622 µg/g	12 verschiedene Meßstellen; Sediment-Proben	HSDB
Finnland	2,5 – 1200 (0-5); 1 – 1900 (5-20); 12 – 11000 (35-45); in Klammern die Bodentiefe; Angaben in mg/kg Trockengewicht	Bodenproben; in der Nähe von Holzbehandlungsanlagen in Sägewerken	HSDB
Finnland	730000 µg/kg Trockengewicht	Verlassenes Sägewerk	HSDB

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Es liegen keine Informationen vor.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Informationen vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. SM9100000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Subkutan	Ratte	LD50	210	mg/kg		unlistd	RTECS
Oral	Ratte	LD50	140	mg/kg		unlistd	RTECS

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Konzentrationen in niederländischem Boden lagen bei 0.001 mg/kg (Sloof & Blokzijl 1987). An unkontaminierten Stellen in Florida lagen sieben Proben bei <0.04 µg/kg Boden (Concawe 1997). In städtischem Boden in Kanada in der Nähe einer Raffinerie lagen die Toluol-Konzentrationen bei <10-70 µg/kg (in 1/30 der Proben), während die Proben aus der Raffinerie Konzentrationen von <0.1-10 µg/kg aufwiesen (in 5 aus 10 Proben) (Concawe 1997).

Fazit:

Trotz der relativ guten Abbaubarkeit ist Toluol als altlastenrelevanter Stoff einzuschätzen. Jedoch ist nicht von einer nennenswerten Aufnahme über den Pfad Boden-Pflanze auszugehen, so daß kein entsprechender Prüfwert abgeleitet werden sollte.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zwischenprodukt, Lösungsmittel, wird in vielen Verbraucherprodukten eingesetzt einschliesslich Haushaltsaerosole, Farben, Lacke, Kleber.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

515 mg/l bei 20°C (IUCLID 1994)
534.8 mg/l bei 25°C (Hansch & Leo 1979)

1.2.2 Dampfdruck:

3000 Pa bei 20°C (gemessen, IUCLID 1994)
3800 Pa bei 25°C (Mackay *et al.*)
28.7 mmHg ~3826 Pa (Weast 1977)

1.2.3 logPow

log Kow = 2.65 (gemessen, IUCLID 1994)

1.2.4 Koc-Wert

1.2.5 DT50-Wert (Boden)

Die HZW schwanken zwischen 83 und 92 d in verschiedenen Böden und unter verschiedenen Bedingungen (Sloof & Blokzijl 1988, keine Detailangaben).

Die aerobe HWZ in Böden wird unter Nutzung der Anleitung aus TGDs auf etwa 90 d geschätzt mit einer Konstante von $k = 0.0077 \text{ d}^{-1}$.

Anaerober Bioabbau scheint in entsprechenden Mikrokosmen mit einer HWZ von etwa 20 d stattzufinden (Haag *et al.* 1991).

1.3 Verhalten im Boden

keine weiteren Angaben

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung entsteht bei Verbrennung von organischen Materialien sowie bei der Herstellung und Nutzung von Produkten, die Toluol enthalten; wird aus Verbrennungsmotoren emittiert, wobei diese Emissionsquelle in den vergangenen Jahren stark zurückgegangen ist aufgrund der Nutzung von Katalysatoren.

1.4.1 Atmosphäre

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details	Quelle
USA, 1979	1.14-53.38 ppb 0.54-38.73 ppb 0.15-16.94 ppb	Los Angeles, CA Phoenix, AZ Oakland, CA	Singh et al, 1981
Niederlande	2-4 µg/m ³ 2-6 µg/m ³ 13-21 µg/m ³	Niederlande allgemein Ländliche Region Städtische Region	Sloof & Blokzijl 1987
Niederlande USA	max. 11.0-40.0 ppb v/v 7-90 µg/m ³	6 Tankstellen, 88 Proben	Guichert & Schulting 1985 API 1991
England	ND-34.5 µg/m ³ 0.8-15.3 µg/m ³ 1.8-12.5 µg/m ³	England allgemein Ländliche, unbelastete Region Ländliche Region Stadt	Bertorelli et al. 1995

1.4.2 Oberflächenwasser

Im Rahmen eines UBA-Vorhabens (Herrchen and Müller 1997) wurden deutsche Monitoring-daten zusammengestellt. Im Zeitraum 1985-96 wurden in 7 aus 146 Messungen Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden mit einem Mittelwert von 0,975 µg/l.

Weitere repräsentative Daten sind:

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details	Quelle
Main	1-3000 µg/l	1977	Arendt <i>et al.</i> 1977
Rhein-Main-Gebiet	0.01-16.1 µg/l	1982-1983	Angeletti & Bjørseth 1984
Rhein	max. 2.0 µg/l	1978-1982	Meijers 1988
Rhein (bei Düsseldorf)	0.100 µg/l max. 4.0 µg/l 0.110 µg/l 0.24 µg/l 0.02 µg/l	1982 1983 1984 1985 1986	ARW 1984 Brauch & Kühn 1988
Wupper Emscher Lippe	0.640 µg/l 2.800 µg/l 0.300 µg/l	1986	NRW 1986

Die COMMPS-Studie zeigte eine Überwachung von Toluol in AU, D, DK, F, GB und NL in insgesamt 236 Meßstationen. Von den 2701 Messungen lagen 175 Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze. Der Median lag bei 0,4177 µg/l; der arithm. Mittelwert bei 2,55 µg/l.

1.4.3 Grund- und Trinkwasser

Probenahmeort	Konzentration	Weitere Details	Quelle
Grundwasser in Niederlande	300 µg/l 100 µg/l 0.3 µg/l 0.3 µg/l	8 m Tiefe, kein Grundwasserfluß 39 m Tiefe, 30 m Fluß 33 m Tiefe, 100 m Fluß 33 m Tiefe, 130 m Fluß	Zoeteman et al. 1981
USA	max. 6400 µg/l 5-100 µg/l	Trinkwasserbrunnen Brunnenwasser	Pancorbo & Varney 1986 WHO 1985

1.4.4 Boden

Feuchte Deposition:

In einer Studie wurden Konzentrationen im Regenwasser von 5.4, 19, 13 und 0.91 ng/l gemessen. Basierend auf Gleichgewichtsverteilungen kann eine atmosphärische Konzentration von 2800 ng/m³ abgeschätzt werden. (Pankow et al. 1984).

Konzentrationen in niederländischem Boden lagen bei 0.001 mg/kg (Sloof & Blokzijl 1987). An unkontaminierten Stellen in Florida lagen sieben Proben bei <0.04 µg/kg Boden (Concawe 1997). In städtischem Boden in Kanada in der Nähe einer Raffinerie lagen die Toluol-Konzentrationen bei <10-70 µg/kg (in 1/30 der Proben), während die Proben aus der Raffinerie Konzentrationen von <0.1-10 µg/kg aufwiesen (in 5 aus 10 Proben) (Concawe 1997).

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

Keine Angaben vorliegend; Secondary poisoning scheint nicht von ausgesprochener Relevanz zu sein.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben vorliegend

4. Wirkeigenschaften

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

LD₅₀ of 5.58 g/kg

4.2 Dermale Toxizität

LD₅₀ of 12.4 g/kg (Kaninchen)

4.3 Inhalative Toxizität

LC₅₀ of 28.1 mg/l/4h

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Es gab Anwendung der Salzes als Herbizid, das jedoch inzwischen nicht mehr zugelassen ist.

Allgemeine Information:

"In Pflanzen ist TCA in den Wurzeln, in den grünen Pflanzenteilen und in den Früchten nachweisbar, wobei die Menge in Abhängigkeit vom Zeitabstand zwischen Aufbringung des Na-TA und Aussaat bzw. Ernte stark variiert. Bei Einsatz normaler Aufwandmengen ist während der Erntezeit in den Früchten meist keine TCA mehr nachweisbar.

Die Anwendung als Herbizid ist jedoch inzwischen nicht mehr erlaubt, obwohl Belastungen durch die Anwendung von Restbeständen noch auftreten können.

TCA wurde z.B. mit 30 µg/kg in den jüngsten Nadeln und 80 µg/kg in den älteren Nadeln eines Fichtenzweiges gemessen. In Koniferennadeln bei Berlin lagen die Gehalte an TCA bei 0,7-175 µg/kg, in Nadeln aus der Rhein-Main-Ebene bei 22-33 µg/kg. Im Schwarzwald und im Erzgebirge lagen Konzentrationen zwischen 5 – 89 µg/kg (Nadefrischgewicht).

In Pflanzen wird TCA nur sehr langsam abgebaut. Die HWZ betrugen z.B. im Weizenschöbling 11, 3 Tage, in einem Haferschöbling 7,9 Tage und in Fichtennadeln 10 Tage.

Aufnahme in die Pflanzen erfolgt sowohl durch Metabolisierung der an (die Nadeln) sorbierten chlorierten KW als auch über die Wurzeln.

Eine Bioakkumulation ist aufgrund des niedrigen log_{POW}-Wertes wenig wahrscheinlich.

Fazit:

Die Substanz ist nicht prioritär zur Ableitung eines Prüfwertes für den Pfad Boden-Pflanze.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Zur Herstellung von Natriumtrichloracetat (Herbizid, Fixiermittel in der Textilbranche, bei der Zellstoffherstellung genutzt; Na-TA als Herbizid inzwischen nicht mehr zugelassen, jedoch gibt es noch Restbestände).

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

bei 20 °C: 1200 g/l; 1300 g/l (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr.167)

1.2.2 Dampfdruck:

5 hPa bei 20 °C (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr.167)

1.2.3 logPow

berechnet: 1,645

gemessen: 1,33; -0,27 (Schüttelmethode) (Quelle: BUA-Stoffbericht Nr. 167)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bemerkung	Sorption	Quelle
	experimentell, 9 verschiedene Böden	geringe Adsorption von TCA in nur zwei Böden nach Streibig, 1980	BUA-Bericht 167, August 1995
		geringe Tendenz zur Bodensorption aufgrund von hoher Wasserlöslichkeit, starke Dissoziation in wäßriger Lösung nach Kearney et al., 1965.	BUA-Bericht 167, August 1995
126	berechnet nach Kenaga und Goring, 1980 (log Koc= 0,544 log Pow + 1,377 = 2,10)	nach Blume und Ahlsdorf, 1993 eine geringe Bodensorption	BUA-Bericht 167, August 1995
97,7	Berechnet nach Kenaga und Goring, 1980 mit der Beziehung zwischen Wasserlöslichkeit und log Koc ⁻ -Wert log Koc = - 0,55 log Wasserlöslichkeit + 3,64	nach Blume und Ahlsdorf, 1993 eine geringe Bodensorption	BUA-Bericht 167, August 1995
weitere Versuche siehe BUA-Heft			

1.3 Verhalten im Boden

Durch nasse Deposition kann TCA ebenfalls in die Geosphäre eingetragen werden, wobei sich der für den Eintrag von TCA mit dem Regen für die Hydrosphäre geschätzte Wert von 256 t/a auf Hydrosphäre und Geosphäre verteilt.

Im Boden ist TCA weit verbreitet, wenn nicht sogar ubiquitär.

Photochemische Zersetzung und die Adsorption an mineralischen Böden spielen nur eine untergeordnete Rolle bei der Elimination des Na-TCA aus dem Boden.

Na-TCA kann im Boden unter normalen Anwendungsbedingungen bis zu 12 Monaten persistent sein, wobei die phytotoxische Wirkung meist bereits nach 3 Monaten abgeklungen ist.

Die HWZ im Boden liegen zwischen 20 und 100 Tagen (bezogen auf alle Eliminationsvorgänge).

Auf Grund des möglichen biologischen Abbaus und anderer Verteilungsvorgänge ist keine Geoakkumulation zu erwarten. Der mikrobiologische Abbau wird durch Wärme und Feuchte begünstigt.

Mobilität im Boden mit Regenwasser wurde nachgewiesen.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Die Verbindung kann bei Herstellung, Anwendung und Verarbeitung

"TCA ist vorwiegend im Kompartiment Wasser vorhanden, während sich Na-TCA auf die Kompartimente Wasser und Boden verteilt. Aufgrund der physikochemischen Eigenschaften ist mit einem Übergang der TCA aus Wasser in die Atmosphäre nicht zu rechnen, während ein Auswaschen aus der Atmosphäre mit dem Regen möglich ist.

1.4.1 Atmosphäre

Für die Reaktion von TCA mit OH-Radikalen in der Troposphäre wurde eine Geschwindigkeitskonstante von $3,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ berechnet, woraus sich eine HWZ von etwa 446 Tagen ableitet.

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
1993	< 20 kg/a	Herstellung, Verarbeitung und Anwendung
	geschätzt 53-225 t/a	Eintrag in die Umwelt durch den Abbau leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre
östlich vom Schwarzwald 1992	0,4 – 3 ng TCA /m ³	

Die beim Abbau leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre entstandene Trichloressigsäure kann mit dem Regen oder durch Nebel auf die Erdoberfläche und durch Transportvorgänge weiter in das Bodensickerwasser und in das Grundwasser gelangen.

1.4.2 Oberflächenwasser

In wässriger Lösung werden TCA und Na-TCA bei Normaltemperatur nur sehr langsam hydrolysiert: bei 20-25 °C hydrolysiert ein 50 %ige wässrige Lösung von Na-TCA in 4-6 Wochen zu 1 %.

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Rhein, 1983	2-3 µg/l	
Rhein, 1989	mittlere Gehalt von 0,3-2,5 µg/l (Maximum 109,8 µg/l)	
Pöls (Österreich), 1990	3-558 µg TCA/l	an denen Zellstofffabriken lagen
Mur (Österreich), 1990	42-104 µg TCA/l	an denen Zellstofffabriken lagen

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
1993 Eintrag in die Hydrosphäre	ca. 2,350 t/a	Herstellung, Verarbeitung und Anwendung
Eintrag mit dem Niederschlagswasser	ca. 256 t/a	geschätzt auf Basis gemessener TCA-Konzentrationen im Regenwasser
Königstein	0,02-0,06 µg/l	Quellwasser, hessisches Waldgebiet, 1988/89
Grebenau	0,01-0,92 µg/l	"
Witzenhausen	0,052-0,09 µg/l	"

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
Mörfelden	0,03-0,04 µg/l	Grundwasser im Mittel enthalten , aus den o.g. Waldgebieten
Grebenu	0,3 µg/l	"
Witzenhausen	0,05 µg/l	"
Quellwasser, Schweiz	0,2-0,3 µg TCA/l	
Grundwasser, Schweiz	< 0,4-0,6 µg TCA/l	
Bodensickerwas- ser in hessischen Wäldern	0,36-1,3 µg TCA/l	unter Fichtenbeständen
Bodensickerwas- ser in hessischen Wäldern	0,14-5,0 µg TCA/l	im Freiland
Regenwasser in Berlin, 1990/91	0,1-20 µg/l	
Regenwasser (Deutschland, 1993/94)	0,197 µg TCA/l (Mittelwert)	im Freiland
Regenwasser (Deutschland, 1993/94)	0,733 µ TCA/l (Maxi- mum 2,204 m/l)	im Fichtenbestand
Regenwasser (Deutschland, 1993/94)	0,278 µg TCA/l	im Buchenbestand
Regenwasser (Deutschland, 1993/94)	0,253 µg TCA/l	im Mischwald
Schwimmbäder (Bremen, 1983)	18-136 µg TCA/l	
Trinkwasser (verschiedene Orte, BRD, 1983)	Werte zwischen < 1-3 µg TCA/l	

Weitere Einträge in die Umwelt sind durch die Chlorung von Trinkwasser (etwa 13 t/a) sowie durch Abwässer aus der Zellstoffindustrie bzw. Abwässer aus Freibädern und Hallenbädern zu erwarten. Die eingetragene Menge ist nicht quantifizierbar.

1.4.4 Boden

Probenahmeort	Konzentration	weitere Details
hessischer Wald- boden	0,02-04 mg/kg	Waldschäden, mehr oder wenig starker Nadelverlust.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

Allgemeine Information:

"In Pflanzen ist TCA in den Wurzeln, in den grünen Pflanzenteilen und in den Früchten nachweisbar, wobei die Menge in Abhängigkeit vom Zeitabstand zwischen Aufbringung des Na-TA und Aussaat bzw. Ernte stark variiert. Bei Einsatz normaler Aufwandmengen ist während der Erntezeit in den Früchten meist keine TCA mehr nachweisbar.

Die Anwendung als Herbizid ist jedoch inzwischen nicht mehr erlaubt, obwohl Belastungen durch die Anwendung von Restbeständen noch auftreten können.

TCA wurde z.B. mit 30 µg/kg in den jüngsten Nadeln und 80 µg/kg in den älteren Nadeln eines Fichtenzweiges gemessen. In Koniferennadeln bei Berlin lagen die Gehalte an TCA bei 0,7-175 µg/kg, in

Trichloressigsäure (TCA) 76-03-9 (EINECS-Nr.: 200-927-2)

Nadeln aus der Rhein-Main-Ebene bei 22-33 µg/kg. Im Schwarzwald und im Erzgebirge lagen Konzentrationen zwischen 5 – 89 µg/kg (Nadefrischgewicht).

In Pflanzen wird TCA nur sehr langsam abgebaut. Die HWZ betrugen z.B. im Weizenschößling 11, 3 Tage, in einem Haferschößling 7,9 Tage und in Fichtennadeln 10 Tage.

Aufnahme in die Pflanzen erfolgt sowohl durch Metabolisierung der an (die Nadeln) sorbierten chlorierten KW als auch über die Wurzeln.

Eine Bioakkumulation ist aufgrund des niedrigen log_{POW}-Wertes wenig wahrscheinlich.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

Es liegen keine Informationen vor.

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr.: AJ7875000)

Sonstige

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
intraperitoneal	Maus	LDLo	500	mg/kg		unlistd	5
subkutan	Maus	LD50	270	mg/kg		unlistd	5

Empfehlung zur Auswahl als prioritärer Stoff zur Ableitung einer höchst zulässigen Bodenkonzentration:

Es liegen keine Angaben vor. Aufgrund der hohen Mobilität und Henry Konstante ist jedoch nicht mit nennenswerten Konzentrationen im Boden zu rechnen. Ausnahmen können Unfälle oder aussergewöhnliche Situationen bilden wie zum Beispiel der Abbau eines Schienennetzes in Kanada, bei dem große Mengen VC in den Schnee gespült wurden, was wiederum Bodenkonzentrationen bis zu 500 ppm zur Folge hatte.

VC konnte in Erfrischungsgetränken, alkoholischen Getränken, Fetten, Ölen und Essig nachgewiesen werden. Diese Konzentrationen sollten aus den Verpackungsmaterialien der Lebensmittel stammen.

Fazit:

Es liegt keine ausreichende Boden- und Pflanzenrelevanz vor, so daß die Verbindung nicht als prioritär zur Ableitung eines Prüfwertes eingestuft werden kann.

1. Expositionsrelevante Informationen

1.1 Anwendungsmuster

Produktion für die Herstellung von Polyvinylchlorid und Verwendung für Mischpolymerisation.

1.2 Physikochemische Eigenschaften

1.2.1 Löslichkeit

unter dem Dampfdruck der flüssigen Vinylchlorid-Phase (15 °C): ca. 9,5 g/l (BUA)

1.2.2 Dampfdruck:

3330 hPa (20 °C) (BUA)

1.2.3 logPow

gemessen: 1,58 (22 °C) (BUA)

berechnet: 1,36 (BUA)

1.2.4 Koc-Wert

Koc-Wert	Bedingung	Sorption	Quelle
56	berechnet (Wasserlöslichkeit = 2700 mg/l)	sehr mobil	HSDB
			im BUA sind keine Angaben vorhanden

1.3 Verhalten im Boden

Die HWZ der Verflüchtigung von in den Boden eingetragenen (1 und 10 cm tief) VC liegt bei 0,2 - 0,5 d. Nicht evapoiertes VC gelangt aufgrund seiner hohen Mobilität und mangelnden Sorption in das Grundwasser. Unter anaeroben Bedingungen kann VC evtl. biologisch abgebaut werden.

1.4 Vorkommen in der Umwelt

Vinylchlorid wird aufgrund seiner physikochemischen Eigenschaften überwiegend in die Atmosphäre gelangen. Desweiteren kann VC als Zwischenprodukt beim mikrobiellen Abbau von Tetra- und Trichlorethen auftreten und findet sich dann im Grundwasser, Deponiesickerwasser und Deponiegasen. VC wird als Zwischenprodukt zur Polymerisation von PVC und einigen anderen Mischpolymerisaten eingesetzt. Haupteintragspfade in die Umwelt sind von daher Emissionen über Abwasser und Abluft während der Produktion (von VC und PVC), ein Ausgasen von Restmonomeren aus den Polymeren während der Verarbeitung und Nutzung von PVC, ein Leachen aus den Kunststoffen nach Entsorgung auf der Deponie sowie Emissionen bei der thermischen Behandlung chlorhaltiger Verbindungen und PVC.

Vinylchlorid ist weiterhin ein anaerobes Abbauprodukt chlorhaltiger Verbindungen und wird deshalb in Deponiesickerwässern und im Grundwasser nachgewiesen. (HSDB)

1.4.1 Atmosphäre

Für den photochemische-oxidativen Abbau in der Atmosphäre wurden HWZ von 2,2 – 2,7 Tagen berechnet.

Luftmessungen sind weltweit mannigfaltig, so dass hier nur der entsprechende BUA-Bericht zitiert wird: Zu Beginn der 80er Jahre werden in ländlichen Regionen VC-Konzentrationen zwischen 6,6-14 µg/m³ gemessen; andere Quellen sprechen von 0,01 µg/m³. In Stadtgebieten werden etwa zur selben Zeit Konzentrationen von 1-22 µg/m³, von 63-113 µg/m³, von 1,7-4 µg/m³ sowie von 6-70 µg/m³ nachgewiesen. Dabei ist zu beachten, dass es sich meist im Punktmessungen, nicht aber um kontinuierliche Messungen über einen langen Zeitraum handelt.

Ausgasungen aus Mülldeponien können bei bis zu 260 µg/m³ liegen (BUA-Bericht, Messungen in D).

1.4.2 Oberflächenwasser

Kaum nachweisbar in Gewässern. Die HWZ in fließendem Wasser beträgt ca. 1 Stunde (nach Scherb, 1978). Aufgrund der hohen Flüchtigkeit von VC wird es relativ schnell an die Atmosphäre abgeben. In Gewässern findet kein Abbau statt (Hill et al., 1976).

In 1978 konnten maximal 1 µg VC/l im Rhein nachgewiesen werden; in Nebenflüssen Konzentrationen zwischen < 1 µg/l - 5 µg/l.

1.4.3 Grund- und Trinkwasser:

Unter reduzierenden Bedingungen kann VC im Grundwasser aus Tetrachlorethen und Trichlorethen gebildet werden mit Konzentrationen von < 0,3 µg/l - 1040 µg/l (BUA-Bericht). Bei einer Grundwasser-Untersuchung in 13 amerikanischen Städten waren 15% aller Befunde positiv mit Konzentrationen von 2,2 - 9,4 µg/l (Mittelwert: 5,8 µg/l) (HSDB). In einer Untersuchung von 9 Bundesstaaten wurden in 7% der Brunnen positive Befunde erhoben mit Spitzenkonzentrationen von 380 µg/l.

Ursachen für die Grundwasserbelastungen liegen (oder lagen !) in vielen Fällen in Punktquellen wie beispielsweise Reinigungen.

1.4.4 Boden

Es liegen keine Angaben vor. Aufgrund der hohen Mobilität und Henry Konstante ist jedoch nicht mit nennenswerten Konzentrationen im Boden zu rechnen. Ausnahmen können Unfälle oder aussergewöhnliche Situationen bilden wie zum Beispiel der Abbau eines Schienennetzes in Kanada, bei dem große Mengen VC in den Schnee gespült wurden, was wiederum Bodenkonzentrationen bis zu 500 ppm zur Folge hatte.

2. Informationen zum möglichen Transfer Boden - Pflanze

2.1 Vorkommen in Lebensmitteln (nur pflanzliche und Tierfutter)

VC konnte in Erfrischungsgetränken, alkoholischen Getränken, Fetten, Ölen und Essig nachgewiesen werden. Diese Konzentrationen sollten aus den Verpackungsmaterialien der Lebensmittel stammen.

3. Pflanzenbezogene Bewertungsmaßstäbe

keine Angaben

4. Wirkeigenschaften (RTECS-Nr. KU9625000)

4.1 Orale Toxizität

4.1.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Oral	Ratte	LD50	500	mg/kg			RTECS

4.3 Inhalative Toxizität

4.3.1 Akut

Route	Organismus	Effekt	Konzentration	Einheit	Duration	Bemerkung	Quelle
Inhalativ	Ratte	LC50	18	pph	15M		RTECS
Inhalativ	Maus	LCLo	20	pph	30M		RTECS

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und
Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz
Anhang B: Anpassung eines Transfermodells

Anhang B

Anpassung eines Transfermodells

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und
Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz
Anhang B: Anpassung eines Transfermodells

Die Berechnung der Aufnahme von Schadstoffen durch Pflanzen

In der Vergangenheit sind bereits eine Reihe von Methoden zur Beschreibung der Schadstoffaufnahme von Pflanzen entwickelt worden. Je nach den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen müssen dabei unterschiedliche Eintragspfade betrachtet werden. Im wesentlichen wird dabei zwischen der Aufnahme vom Boden in die Wurzel und der Aufnahme von der Atmosphäre in das Blatt unterschieden.

Die bisher entwickelten Modelle zur Betrachtung der Schadstoffaufnahme befassen sich im allgemeinen mit *einem* der beiden Transferpfade. Im folgenden werden zunächst Modellansätze zur Beschreibung der Aufnahme von Schadstoffen über das Wurzelsystem diskutiert.

Aufnahme von Schadstoffen über das Wurzelsystem

Die grundsätzlichen Arbeiten zur Beschreibung des Transports von Schadstoffen über das Boden-Wurzel-System stammen von Briggs et al. 1982 und 1983. Viele Autoren von Modellen zur Berechnung dieser Prozesse übernahmen die von Briggs gefundenen Beziehungen. Briggs et al. definierten verschiedene Faktoren zur Beschreibung von Teilprozessen.

Root concentration factor (RCF):

Im ersten Schritt der Aufnahme von Schadstoffen durch Pflanzen erfolgt der Übergang vom Bodenwasser in das Wurzelsystem. Briggs et al. haben eine Abhängigkeit für das Konzentrationsverhältnis in Wurzel und Bodenlösung vom LOGPOW entwickelt, mit dem für jede Substanz der Root concentration factor (RCF) berechnet werden kann.

Aufgrund der extrem hohen Oberfläche von Wurzeln kann man im allgemeinen davon ausgehen, daß Wurzeln im Gleichgewicht mit dem Boden stehen. Dieses Gleichgewicht kann man rechnerisch erhalten indem man den Verteilungskoeffizienten Wurzel zu Wasser durch den Verteilungskoeffizienten Boden zu Wasser teilt. Dabei sind die Konzentrationen in den Wurzeln meist ähnlich hoch wie im Boden. Da Briggs et al. jedoch als Bezugsgröße für den RCF die Konzentration in der Bodenlösung (nicht im Boden) verwendet haben, kann der RCF wie auch der Verteilungskoeffizienten Boden zu Wasser sehr hohe Werte annehmen (z.B. 1 000 bei einem LOG POW von etwa 6).

Obwohl der RCF-Faktor natürlich nicht nur von stofflichen Eigenschaften abhängig ist, sondern auch durch Boden- und Pflanzeigenschaften bestimmt ist, liefert der RCF nach Briggs et al. im allgemeinen eine brauchbare Abschätzung für diesen Aufnahme-prozeß.

Transpiration stream concentration factor (TSCF)

Die Wurzel nimmt in der Regel sehr viel Wasser auf, um Nährstoffe mit dem Wasser über das Xylem in obere Pflanzenteile zu transportieren. Der TSCF beschreibt das Verhältnis der Stoffkonzentrationen im Sproß zur Konzentration in der Außenlösung. Eine Berechnung dieses Faktors ist schwieriger als die Berechnung des RCF. Briggs et al. entwickelten eine Beziehung des TSCF mit dem LOGPOW auf der Basis einer Gaußverteilung mit einem Maximum für Stoffe, die einen LOGPOW von 1.78 aufweisen. Die Überprüfung dieses Faktors mit experimentellen Daten zeigt allerdings, daß die Gleichung zu Fehlern führen

kann. Allerdings ist die Variationsbreite dieses Faktors (weniger als eine Größenordnung) relativ gering, so daß die Fehler nicht sehr stark ins Gewicht fallen.

Shoot concentration factor (SCF)

Als dritten Faktor zur Berechnung der Aufnahme von Pflanzen über das Wurzelsystem definierten Briggs et al. den Shoot concentration factor. Er beschreibt das Konzentrationsverhältnis des Stoffs in Schößling und transpiriertem Wasser. Validierungstudien zeigten, daß die Berechnung des SCF nicht zufriedenstellend möglich ist. Insgesamt scheint das Modell von Briggs et al. mit seinem völligen Verzicht auf pflanzenspezifische Daten zu einfach für eine adäquate Beschreibung des Transports zu sein. Auch die Verlagerung in Blättern mit einem weiteren Austausch über die Atmosphäre (Ausgasung) ist bei diesem Ansatz nicht realisiert.

Aufnahme von Schadstoffen über das Blatt

Die sehr große Oberfläche, die Pflanzenblätter in der Regel aufweisen, führt dazu, daß sie in einem starken Austausch mit der sie umgebenden Atmosphäre stehen. Stoffe können sowohl aus der Luft ausgasen, als auch direkt von der Luft in das Blatt aufgenommen werden. Entscheidende Faktoren bei der Aufnahme bzw. Abgabe von Stoffen über das Blatt sind die Widerstände von Stomata, Atmosphäre und Kutikula. Da die Stoffe sowohl über die Kutikula (Wachsschicht) als auch über die Stomata (Poren) aufgenommen werden können, müssen sowohl die Lipophilie als auch die Verflüchtigungsneigung berücksichtigt werden. Paterson und Mackay haben 1991 ein Methode vorgestellt, mit die Aufnahme lipophiler organischer Substanzen modelliert werden kann. Es basiert auf einem Fugazitätsansatz mit dem sie zufriedenstellend einen Luft-Blatt BCF-Faktor berechnen konnten.

Computermodelle zur Berechnung der Aufnahme von Schadstoffen durch Pflanzen

In der Vergangenheit wurden eine Reihe von Computermodellen zur Berechnung der Aufnahme von Schadstoffen in Pflanzen meist basierend auf den weiter oben vorgestellten Methoden entwickelt. Eine Übersicht über verschiedene Modellansätze ist in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Zur Beurteilung der Frage welches Modell bzw. welche Modelle prinzipiell für einen Einsatz im Rahmen dieses Vorhabens geeignet sind, wurde zunächst eine Liste notwendiger Prozesse, die für die Modellierung berücksichtigt werden sollen, aufgestellt. Die verschiedenen Modelle in der Tabelle 1 wurden dann hinsichtlich dieser Kriterien beurteilt.

Notwendige Eigenschaften, für das im Rahmen dieses Vorhabens einzusetzende Computermodell:

- Modellierung sowohl des Transferpfads Boden -> Wurzel als auch des Pfads Atmosphäre -> Blatt.
- Berücksichtigung nicht nur der direkten Schadstoffaufnahme vom Boden über die Wurzel sondern Berechnung des Einflusses einer indirekten Bodenaufnahme über den Pfad Boden -> Atmosphäre (Verflüchtigung) -> Blatt

- Berechnung des Einflusses verschiedener Bodenparameter (Bodenart, Kohlenstoffgehalt im Boden, Bodenfeuchte evt. pH-Wert) auf die Schadstoffaufnahme.
- Berechnung des Einflusses unterschiedlicher Pflanzenarten auf die Schadstoffaufnahme.
- Berechnung des Transferpfads nicht nur für die Gesamtpflanze sondern auch für verschiedene Pflanzenteile (Blatt, Stengel, Frucht, Wurzel).

Überprüft man die Liste der Modelle hinsichtlich dieser Bedingungen, so fällt auf, daß kaum ein Modell alle Kriterien erfüllt. Die meisten Modelle beschränken sich auf einen Transferpfad, entweder den Aufnahmepfad über Boden und Wurzel oder aber über Atmosphäre und Blatt. Andere Modelle sind zu einfach, um mit ihnen die Effekte unterschiedlicher Bodenarten oder Pflanzenarten auf die Stoffaufnahme zu modellieren. 1 Kompartimentenmodelle sind prinzipiell nicht in der Lage, den Transfer in verschiedene Pflanzenteile zu berechnen, sondern schätzen lediglich einen allgemeinen Transferfaktor in die Gesamtpflanze ab. Auch die Berechnung einer indirekten Bodenaufnahme, wie sie für leichtflüchtige sorbierende Substanzen diskutiert wird, ist in der Regel nicht möglich.

Für die weitere Bearbeitung in diesem Vorhaben wurde daher ein Modell ausgewählt (Plant3 von Paterson et al.) und gezielt für die Fragestellung dieses Projekts weiterentwickelt.

Tabelle 1: Übersicht über die Computermodelle zur Berechnung des Transfers von Schadstoffen in Pflanzen

Nr	Methodik	Validierungsstatus	Einschätzung	Autor
1	Einteilung von Stoffen in Kategorien (DT50 und POW)	zu einfach	zu einfach	Duarte-Davidson et Jones, 1996
2	3 Prozesse zur Modellierung der Blattaufnahme (GG, Deposition als Gas, Partikelgebunden trocken und naß)	unbekannt	keine Bodenaufnahme	McLachlan, 1999
3	Multikompartimentmodell (7 Phasen für die Pflanze: Wurzel, 3 Blatt und 3 Stengel), keine Blattaufnahme	Bromacil und Soja, Kalibrierung	keine Blattaufnahme	Lindström et al., 1991
4	Multikompartimentmodell PLANT 3 (3 Phasen für die Pflanze: Wurzel, Stengel, Blatt), Kalibrierung erforderlich	Bromacil und Soja, Kalibrierung	einfach, aber nachvollziehbar keine „indirekte Bodenaufnahme“	Paterson and Mackay, 1994
5	4 Kompartimentmodell (Boden, Luft, Schößling, Wurzel), Blätter fehlen, Aufnahme über Luft und Boden	Überprüft mit 7 chlorierten organische Substanzen Gerste im Exsikatormaßstab	keine Blätter oder Früchte	Trapp et al., 1990
6	Modell PLANTX, Erweiterung von 13 auf 8 Kompartimente	ohne Kalibrierung, Bromacil und Soja	keine indirekte Bodenaufnahme,	Trapp et al., 1994
7	Modellierung des Pfads Boden -> Luft -> Blatt		?	Trapp et Matthies, 1997
8	(PLANT/CEMOS) 1 Kompartimentmodell, analytisches Verfahren, verstanden als Diskussionsbeitrag		sehr einfach, aber indirekte Bodenaufnahme möglich	Trapp et Matthies, 1995
9	5 Kompartimentmodell für regionale Betrachtung (Wurzeln+Boden = 1 Phase), als Erweiterung von Simplebox, Aersolaufnahme über das Blatt wird berücksichtigt.	keine Validierung	?	Severinsen et Jager, 1998
10	CSOIL-Modell, 1 Kompartiment, Aufnahme über Wurzel, Verteilung in Stengel und Blatt sollte verbessert werden	Es werden vergleichbare Ansätze für die Wurzelaufnahme gemacht, wie in den anderen Modellen	zu einfach	Versluijs et al, 1998
11	Modell basiert auf Trapp and Matthies, 1995; einige Anpassungen		sehr einfach, aber indirekte Bodenaufnahme möglich	Jager and Hamers, 1997

Die Beschreibung des Modells zur Berechnung der Schadstoffaufnahme in Pflanzen

PLANT3: Die Basis für das neue Computermodell

Als Ausgangspunkt für das Modell wurde das Computerprogramm Plant 3 von Paterson et al. aus dem Jahr 1994 ausgewählt. Es handelt sich dabei um ein Fugazitätsmodell der Stufe 4.

In dem ursprünglichen Programm PLANT3, das in GW-Basic unter MSDOS erstellt wurde, wird die Pflanze in drei Teile (Wurzel, Stengel, Blatt, siehe die Abbildung 1) aufgeteilt. Es können die Aufnahme von Schadstoffen sowohl über das Wurzelsystem als auch über die Luft in das Blatt simuliert werden. In beiden Fällen muß die Konzentration in Luft bzw. Boden vorgegeben werden.

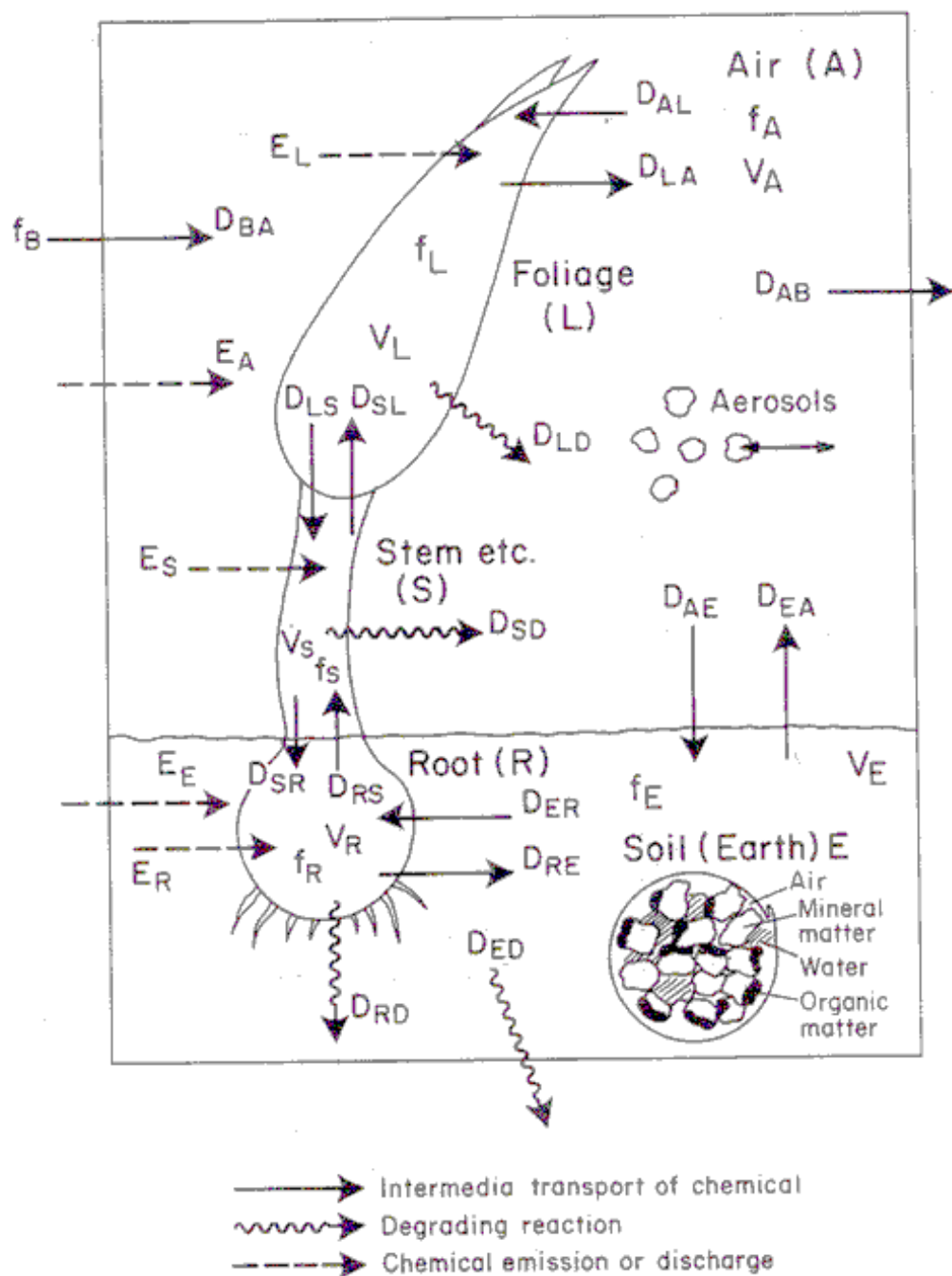


Abbildung 1: Das Computerprogramm PLANT 3 (Schema aus Paterson et al. 1994)

PLANT3 kann die Aufnahmefaktoren für alle drei Pflanzenteile getrennt berechnen. Zur Illustration der Ergebnisse von PLANT3 wird im folgenden eine Beispielrechnung mit Bromacil und

Sojabohnenschößlingen vorgestellt:

PLANT3 benötigt zur Charakterisierung der Chemikalie folgende Angaben (im Rahmen das Beispiel Bromacil):

COMPOUND PROPERTIES	
Molecular Weight	261.10 g/mol
Aqueous Solubility	7.00E+02 g/m3 or 2.68E+00 mol/m3
Vapour Pressure	4.10E-05 Pa or 4.05E-10 atm or 3.08E-07 mmHg
Henry's Law Constant	1.53E-05 Pa m3/mol
Air-Water Partition Coefficient	6.27E-09
Log Kow	2.02

Programmausdruck von PLANT3: Chemikalienparameter

Nicht aufgeführt im Rahmen sind die Parameter Abbau in den verschiedenen Pflanzenteilen, die bei einer Simulation ebenfalls berücksichtigt werden können.

Zur Charakterisierung des Systems aus Boden und Pflanze werden folgende Eingabedaten erwartet (Im Rahmen das Beispiel Sojabohnenschößlinge):

COMPARTMENT DIMENSIONS AND PROPERTIES								
Compartment	Volume (m3)	Z (mol/m3-Pa)	Density (kg/m3)	Volume Fraction				
				air	water	lipid	protein	carbohydrate
Roots	5.100E-05	1.301E+05	880.00	0.00	0.94	0.01	0.00	0.00
Stem	7.700E-06	1.179E+05	920.00	0.00	0.76	0.01	0.00	0.00
Leaf	2.900E-05	2.530E+05	750.00	0.24	0.73	0.03	0.00	0.00
Xylem	-	6.539E+04	1000.00	-	-	-	-	-
Phloem	-	6.539E+04	1000.00	-	-	-	-	-
Organic Matter	-	0.000E+00	1000.00	-	-	-	-	-
Soil Solids	0.000E+00	1.055E+04	2500.00	-	-	-	-	-
Bulk Soil	-	2.489E+04	1550.24	0.20	0.30	-	-	-
Air	-	4.103E-04	1.19	1.00	-	-	-	-

Programmausdruck von PLANT3: Definition von Boden und Pflanze

Die genaue Definition des Bodens erfolgt im wesentlichen über die Porosität, den aktuellen Wassergehalt und den Kohlenstoffgehalt (Sorptionsträger für die Chemikalie).

Schließlich müssen zur Beschreibung der Hintergrundbedingungen (Schadstoffkonzentrationen in Boden und Pflanze, sowie Systemtemperatur angegeben werden)

BACKGROUND CONDITIONS			
Ambient Temperature	20 deg C or 293.15 K		
Soil Concentration	2.6624E-03 g/kg or 1.5807E-02 mol/m3		
	or 4.1273E+00 g/m3		
Soil Fugacity	6.3500E-07 Pa		
Air Concentration	0.0000E+00 g/m3 or 0.0000E+00 mol/m3		
Air Fugacity	0.0000E+00 Pa		

Programmausdruck von PLANT3: Definition der Hintergrundbedingungen

Das Modell berechnet für jeden Phasenübergang die Verteilungskoeffizienten, die auch ausgegeben werden können.

PARTITION COEFFICIENTS			
Air/Water	6.274698E-09	Soil/Water	.3806943
Root/Water	1.989128	Stem/Water	1.803128
Leaf/Water	3.868384	Leaf/Air	6.165053E+08
Root/Phloem	1.989128	Root/Xylem	1.989128
Stem/Phloem	1.803128	Stem/Xylem	1.803128
Leaf/Phloem	3.868384	Leaf/Xylem	3.868384

Programmausdruck von PLANT3: Verteilungskoeffizienten im System Boden/Pflanze

Schließlich wird die Verteilung der Substanz im Sytem Boden-Pflanze zum Ende der Simulation in verschiedenen Einheiten ausgegeben. Die Bedeutung der beiden möglichen Transferpfade (Wurzel und Blatt) wird ebenfalls angegeben.

CHEMICAL DISTRIBUTION IN PLANT AT TIME OF HARVEST				
	LEAF	STEM	ROOT	TOTAL
Fugacity (Pa)	1.7619E-06	5.7408E-07	6.0563E-07	
Total Conc. (mol/m ³)	4.4569E-01	6.7688E-02	7.8774E-02	
Total Conc. (g/m ³)	1.1637E+02	1.7673E+01	2.0568E+01	
Total Conc. (mol/g fw)	5.9425E-07	7.3573E-08	8.9515E-08	
Total Conc. (ug/g fw)	1.5516E+02	1.9210E+01	2.3372E+01	
Amount (mol)	1.2925E-05	5.2119E-07	4.0174E-06	1.7464E-05
Percent (%)	7.4011E+01	2.9845E+00	2.3005E+01	
Conc. from air (g/m ³)	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	
Conc. from soil (g/m ³)	1.1637E+02	1.7673E+01	2.0568E+01	
Steady State Approach Factor	2.7716E-01	1.0000E+00	9.8666E-01	
Uptake Ratio for Down Flow	2.6546E-03	4.7395E-02	4.6031E-02	
Uptake Ratio for Up Flow	1.1074E+01	9.4790E-01	9.6665E-01	

Programmausdruck von PLANT3: Verteilung der Substanz zum Ende der Simulation (Bromacil)

Wie die Aufstellung zeigt ist PLANT3 in der Lage den Transfer in verschiedene Pflanzenteile sowohl über den Pfad Boden -> Wurzel als auch über den Pfad Atmosphäre -> Blatt zu berechnen. Die Verteilung innerhalb der Pflanze wird ebenfalls berücksichtigt (3 Kompartimentensystem aus Wurzel, Stengel und Blatt). Einige wesentliche Anforderungen für einen Verwendung des Modells sind also erfüllt. Ohne Modifizierungen bzw. Erweiterungen konnte dieses Modell allerdings dennoch nicht im Rahmen des Vorhabens eingesetzt werden. Sie beziehen sich auf die folgenden Punkte:

- Die Aufteilung der Pflanze nur in Wurzel, Stengel und Blatt orientiert sich stark an den Schößlingen. Zur Beschreibung voll entwickelter Pflanzen sollte ein weiteres „Fruchtkompartiment“ berücksichtigt werden.
- PLANT3 kann nur konstante Boden- und Luftkonzentrationen für die Chemikalie berücksichtigen. Für eine Berechnung des indirekten Bodenaufnahme über das Blatt und die Luft als Transportmedium wäre eine genauere Simulation von Luftkonzentrationen (auch zeitabhängig) erforderlich.
- Zur Berechnung realistischer Luftkonzentrationen sollte außerdem eine Berücksichtigung des Windes als Transportprozeß aus dem System heraus berücksichtigt werden.
- Das Programm wurde unter MS-DOS programmiert und ist äußerst benutzerunfreundlich konzipiert. Es können keine Eingabedateien von Chemikalien erstellt werden. Auch eine Definition von Szenarien (Kombination von Boden und Pflanze), die anschließend als Datei gespeichert werden können ist nicht vorgesehen. Schließlich ist die einzig mögliche Ausgabe die automatische Ausgabe von Tabellen auf einen angeschlossenen Drucker. Es ist nicht möglich, die Ergebnisse in Dateien abzuspeichern oder

Informationen über die Zwischenablage in andere Anwendungen zu übertragen. Schließlich ist eine grafische Ausgabe wichtiger Simulationsergebnisse ebenfalls nicht vorgesehen.

Die Konzeption für ein erweitertes Computermodell zur Berechnung des Transfers

Basierend auf dem Modell PLANT3 wurde ein erweitertes Modell erstellt. Es wurde unter *MS-Visual Basic* programmiert und ist daher eine echte *MS-Windows* Anwendung, mit der es leicht möglich ist, Ergebnisse in verschiedenster Form benutzerfreundlich aufzuarbeiten. Alle Eingabeparameter können in übersichtlichen Formularen bearbeitet und in Dateien gespeichert werden.

Das Programm berechnet nicht nur die direkte Schadstoffaufnahme über die Wurzel, sondern auch die indirekte Bodenaufnahme. Schadstoffe mit relativ hoher Flüchtigkeit können ausgehend vom Boden über Luft und Blatt in die Pflanze verlagert werden.

Im Mittelpunkt des Modells steht wie bei PLANT3 eine einzelne Pflanze. Im Gegensatz zu PLANT3 besteht sie aus den Kompartimenten Wurzel, Stengel, Blatt und Frucht.

Wie bei PLANT3 muß eine konstante Schadstoffkonzentration im Boden vorgegeben werden. Die Konzentration in der Luft wird allerdings basierend auf der Henrykonstante des Schadstoffs berechnet. Eine Konzentrationsabnahme durch Transport aus dem System (Wind) wird ebenfalls berücksichtigt. Zur Berechnung der Halbwertszeit dieses Prozesses muß die Größe der kontaminierten Fläche im Verhältnis zur Fläche einer einzelnen Pflanze angegeben werden. Dadurch wird berücksichtigt, daß die Luftkonzentration zwar durch Wind reduziert werden kann, aber bei einem größeren Feld Schadstoffe auch von den Nachbarpflanzen in das System transportiert werden können.

Die Benutzeroberfläche für das erweiterte Computermodell

Die Benutzeroberfläche für das erweiterte Computermodell ist noch nicht komplett abgeschlossen. Vor allem die Programmierung von Ausgabemodulen für die Übergabe von Ergebnissen an Drucker oder in andere Anwendungen muß noch erfolgen. Es ist ebenfalls vorgesehen, noch grafische Ausgabemöglichkeiten (Diagramme) einzubauen, die eine Visualisierung von Simulationsergebnissen ermöglichen.

Zur Zeit muß der Benutzer die wesentlichen Eingaben über das in Abbildung 2 dargestellte Formular eintragen. Die Eingabefelder sind in stoffspezifische Daten (rot), Daten zur Bodencharakterisierung (gelb), pflanzenpezifische Eingaben (grün) und Hintergrunddaten (blau) unterteilt. Sie können mit Hilfe des Buttons „Save“ auf der Festplatte gespeichert werden.

Soil-Plant-Transfer

Simulation Title:

Chemical Data

Substance Title:

Molecular Mass (g/mole):

LOGPOW:

Water solubility (mg/L):

Henry's constant (J/mole):

KOC (L/kg):

Diffusion coeff. (m²/h):

	Air	Water
	0.02083	0.0000018

DT50 (d):

Roots	Stem	Leaves	Fruits
693	693	693	693

Plant Data

Plant:

Volume of Fruits (m³):

Volume of Leaves (m³):

Volume of Stem (m³):

Volume of Roots (m³):

Soil Data

Soil Title:

Soil Solids (Vol %):

Soil Air (Vol %):

Soil Water (Vol %):

Organic Carbon (%):

Solid Density (kg/m³):

Organics Density (kg/m³):

Background Conditions

Title:

Temperature (°C):

Simulation period (d):

Air Density (kg/m³):

Fixed Soil Concentration (g/kg):

Wind Speed (m/s):

☒ Transfer Soil -> Air

Abbildung 2: Benutzeroberfläche des erweiterten Computerprogramms (Hauptformular)

Mit Hilfe der Listbox im oberen Teil des Formulars können andere Eingabedateien geladen werden.

Es sind Abschätzfunktionen für die Henrykonstante (aus Dampfdruck, Wasserlöslichkeit und molarer Masse) und Sorptionskonstante KOC (aus LOGPOW) realisiert.

Da die umfangreichen Angaben, die zu den Pflanzen gemacht werden müssen, nicht alle auf dem Formular zusammengestellt werden konnten, kann der Benutzer ein zweites Formular aufrufen, indem alle Pflanzenparameter bearbeitet werden können (siehe die Abbildung 3).

	Roots	Stem	Leaves	Fruits		Xylem	Phloem
Volume (m³):	0.000014	0.000001	0.000006	0.000000	Density (kg/m³):	1000	1000
Density (kg/m³):	880	920	750	900	Flow rate (m³/h):	0.0000056	0.0000002
Lipids (Vol %):	1	1	3	4.4			
Proteins (Vol %):	0	0	0	11			
Carbohydrates (Vol %):	0	0	0	67.2	Diff. Water Exchange (m³/h):	0.0000000	0.0000000
Air (Vol %)	0	0	9.5	4.4			
Water (Vol %)	87.5	87.5	87.5	12.5			
Growth rate (%/d):	0.01	0.01	0.01	0.01			

Abbildung 3: Benutzeroberfläche des erweiterten Computerprogramms (Pflanzenparameter)

Beispielsimulationen mit dem erweiterten Computermodell

Im folgenden werden erste Beispielsimulationen mit dem erweiterten Computerprogramm vorgestellt. In der Tabelle 2 sind die wesentlichen Eingabeparameter für die verwendeten Chemikalien zusammengestellt.

Tabelle 2: Eingabedaten für die in den Beispielsubstanzen verwendeten Chemikalien

Substanz	M (g/mol)	LOGPOW	Henry (J/mol)	KOC (L/kg)
Bromacil	261,10	2,02	$1.5 \cdot 10^{-5}$	43
Terbutylazin	229,72	3,21	0,0041	186
Dichlorbenzol	147,00	3,43	198	575
Trichlorbenzol	181,45	4,05	129	2000
Tetrachlorbenzol	215,89	4,56	163	6300
Hexachlorbenzol	284,80	5,47	114,83	121000

Aufnahme von Bromacil durch Sojabohnenschößlinge

Die Simulationsergebnisse des erweiterten Computermodells wurden zunächst mit experimentellen Daten zu Bromacil und Sojabohnenschößlingen verglichen. Die experimentellen Ergebnisse wurden Boersma et al. 1991 entnommen. Untersucht wurden die Schößlinge 72 Stunden nach der Applikation (Hydrokultur, Bromacilkonzentration: 528 mg/L). Es wurden die Ergebnisse in Wurzel, Stengel und Blatt untersucht. Im Experiment wurde lediglich der Transfer über das Wurzelsystem untersucht. Die Ergebnisse sind in der

Abbildung 4 zusammengestellt. Aufgrund der Simulationsergebnisse lassen sich folgende Transferfaktoren für die Pflanzenteile bestimmen:

Tabelle 3: Berechnete und experimentelle Transferfaktoren für Bromacil in Sojabohnen

Pflanzenteil	Simulation
Wurzel	2.2
Stengel	1.8
Blatt	17.4

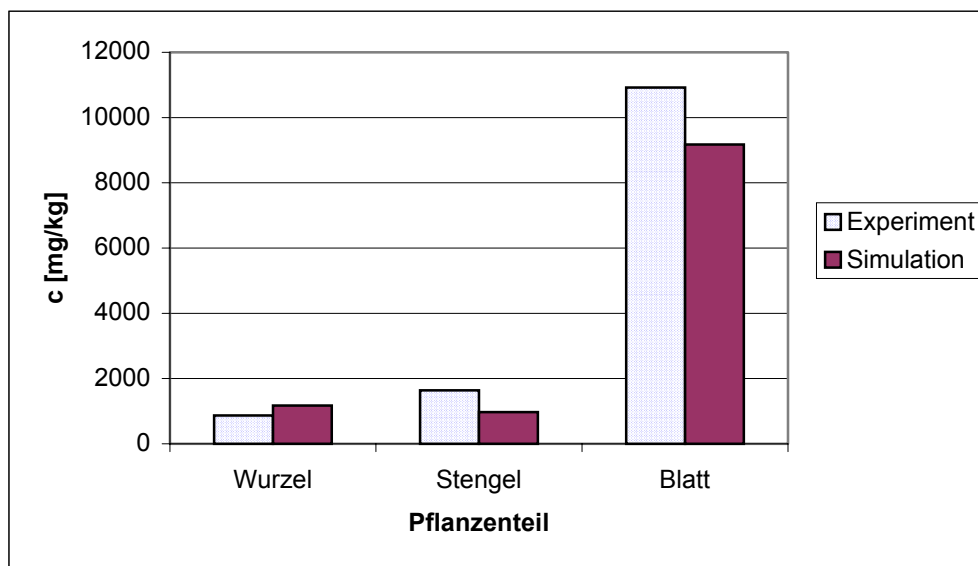


Abbildung 4: Konzentration von Bromacil in verschiedenen Pflanzenteilen

Aufnahme von Terbutylazin durch Mais

Die experimentellen Daten stammen von Schroll et al. (1992), die Versuche selbst wurden im Exsikator über einen Zeitraum von 7 Tagen durchgeführt hat. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5 zusammengestellt

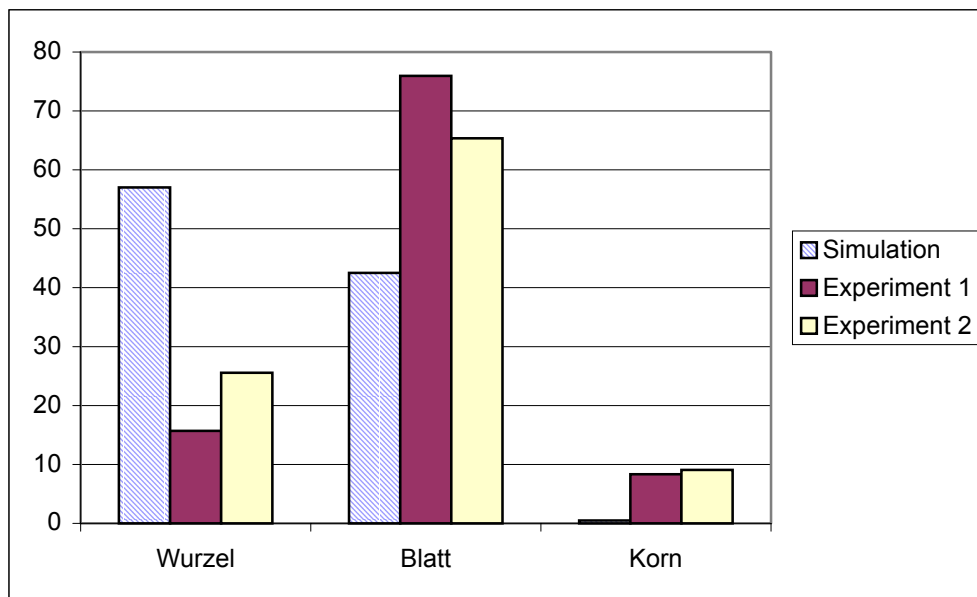


Abbildung 5: Verteilung von Terbutylazin in der Pflanze nach 7 Tagen

Im Vergleich zum Experiment werden im Computerprogramm der Transport in die Blätter und Korn unterschätzt. Es ist schwierig, die genaue Ursache für die Unterschiede festzustellen zwischen Modell und Simulation bei diesen ersten Simulationen bestimmen. Zum Teil können die Abweichung dadurch erklärt werden, daß die Eingabeparameter für die Maispflanzen mangels verfügbarer Daten nur grob abgeschätzt werden konnten.

Aufnahme von Chlorbenzolen durch Gerste

Die experimentellen Daten stammen von Scheunert et al. (1994), die Versuche selbst wurden im Exsikator über einen Zeitraum von 7 Tagen durchgeführt hat. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5 zusammengestellt.

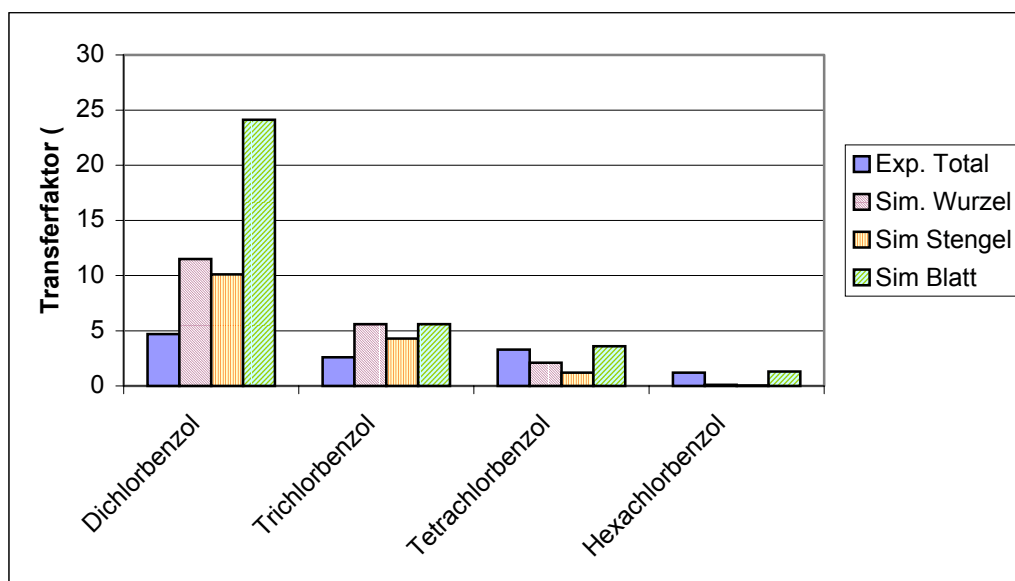


Abbildung 6: Transfer verschiedener Chlorbenzole in die Pflanze (Gerste)

Mit Ausnahme von Dichlorbenzol dessen Aufnahme von dem erweiterten Modell überschätzt wird, wird die Reihe Chlorbenzole von dem erweiterten Modell zufriedenstellend simuliert.

Literatur

- Boersma, L., McFarlane, C. and F.T. Linstrom (1991): Mathematical model of plant uptake and ftranslocations of organic chemicals: application to experiments. J. Environ. Qual. 20 : 137-146.
- Briggs, G.G., Bromilow, R. H. and A. A. Evans (1982): Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. Pestic Sci., 13: 495-504.
- Briggs, G.G., Bromilow, R. H., Evans , A. A. and M. Williams (1983): Relationships between lipophilicity and the distribution of non-ionised chemicals in barley shoots following uptake by the roots. Pestic Sci., 14: 492-500.
- Duarte-Davidson, R. and K.C. Jones (1996): Screening the environmental fate of organic contaminants in sewage sludge applied to agricultural soils: II. The potential for transfers to plants and grazing animals. The science of the total environment 185 59-70.
- Jager, D.T. and T. Hamers (1997): Estimation methods for bioaccumulation in risk assessment of organic chemicals. RIVM report no. 679102013, Bilthoven NL.
- Lindstrom, F.T., Boersma, L., and C. McFarlane (1991): Mathematical model of plant uptake and translocation of organic chemicals: development of the model. J. Environ. Qual. 20: 129-136.
- McLachlan, M.S. (1999): Framework for the Interpretation of Measurements of SOCs in Plants. Environ. Sci. Technol. 33: 1799-1804.
- Paterson, S, Mackay, D., Bacci, E. and D. Calamari (1991): Correlation of the equilibrium and kinetics of leaf-air exchange of hydrophobic organic chemicals. Environ. Sci. Technol. 25: 866-871.
- Paterson, S, Mackay, D. and C. McFarlane (1994): A model of organic chemical uptake by plants form soil and the atmosphere. Environ. Sci. Technol. 28: 2259-2266.
- Schroll, R., Langenbach , T., Cao, G., Dörfler, U., Schenider, P. and I. Scheunert (1992): Fate of [¹⁴C]terbutylazine in soil-plant systems. The Science of the Total Environment, 123/124: 377-389.
- Severinsen, M. and T. Jager (1998): Modelling the influence of terrestrial vegetation on the environmental fate of xenobiotics. Chemosphere 37: 41-62.
- Trapp S. and M. Matthies (1995): Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar application. Environ. Sci. Technol. 29: 2333-2338.

Trapp, S. and M. Matthies (1997): Modeling volatilisation of PCDD/F from soil and uptake into vegetation. Environ. Sci. Technol. 31: 71-74.

Trapp, S., Matthies, M., Scheunert, I. and E. M. Topp (1990): Modeling the bioconcentration of organic chemicals in plants. Environ. Sci. Technol. 24: 1246-1252.

Trapp, S., McFarlane, C. and M. Matthies (1994): Model for uptake of xenobiotics into plants: validation with bromacil experiments. Environ. Toxicol. and Chem., 13: 413-422.

Versluijs, C.W., Koops, R., Kreule, P. and M.F.W. Waitz (1998): The accumulation of soil contaminants in crops location-specific calculation based on the SCOIL module. Part 1 evaluation and suggestions for model, RIVM report no. 711701008, Bilthoven NL.

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen und
Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz
Anhang B: Anpassung eines Transfermodells

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen
und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz
Anhang C: Stoffberichte zu prioritären Stoffen

Anhang C:

Stoffberichte zu prioritären Stoffen

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen
und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz
Anhang C: Stoffberichte zu prioritären Stoffen

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
Aldrin	1
Chlorbenzol	7
DDT	11
DEHP	26
Dioxine/Furane	39
Hexachlorbenzol	57
Nonylphenol	77
Pentachlorphenol	91
Tributylzinn-Verbindungen	105

Endbericht: Erhebungsuntersuchungen zum Transfer organischer Schadstoffe vom Boden in Nahrungs- und Futterpflanzen
und Ableitung von Prüfwerten nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz
Anhang C: Stoffberichte zu prioritären Stoffen

1 Stoffbeschreibung

1.1 Allgemeines

Aldrin ist ein Insektizid aus der Klasse der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Es wirkt als Fraß-, Kontakt und Ateminsektizid und wird aufgrund des hohen Dampfdrucks vor allem als Bodeninsektizid gegen Wurzelschädlinge eingesetzt. Aldrin wird zu den persistenten organischen Schadstoffen „POP“ gezählt. Anfang der 70er Jahre wurde die Anwendung stark eingeschränkt und ist inzwischen ganz verboten. In tropischen Regionen wurde es gegen Heuschrecken und im Holzschutz gegen Termiten angewendet. Es wurde auch als Saatgutpuder und Beizmittel verwendet. Aldrin kann über die Haut resorbiert werden und wirkt auch auf Säuger toxisch. Aldrin ist schwer wasserlöslich.

1.2 Stoffeigenschaften

Folgende Tabelle gibt in der Übersicht die wichtigsten Umwelt-relevanten Stoffeigenschaften wieder:

Tabelle 1.1: Chemikalisch-physikalische Eigenschaften von Aldrin.

Quelle	HSDB-Datenbank	LfU 1998
CAS-Nr.	309-00-2	
Summenformel	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	
Molekulargewicht	364,91	
Wasserlöslichkeit [µg/L] bei 20 °C	0,027 mg/L bei 27 °C 170 mg/L bei 25 °C	17-20
Dampfdruck [Pa] bei 20 °C	1,6*10 ⁻² bei 25 °C	0,036
Henry-Konstante [-]	4,4*10 ⁻⁵ atm m ³ /mol bei 25 °C	4,9*10 ⁻⁴ 6,1*10 ⁻⁴
log K _{ow}	6,5	
K _{oc}	400-28.000; mäßig bis nicht mobil	
t _{1/2} in Böden	20-100 d	3,4 a 0,3 a 50 d

1.3 Herstellungsverfahren, Produktion und Verwendung

Aldrin wurde durch eine Diels-Alder-Kondensation von Hexachlorpentadien mit bicyclo[2.2.1]-2,5-heptadiene hergestellt. Üblicherweise wurde die abschließende Kondensationsreaktion bei 120 °C und normalem Atmosphärendruck hergestellt. Der Überschuß an Bicyc-

loheptadien wurde durch Destillation entfernt und das Endprodukt durch Umkristallisation aufgereinigt.

Aldrin wird in Deutschland, USA und vielen anderen Staaten nicht mehr verwendet.

1.4 Verteilung und Verhalten in der Umwelt

Da Aldrin in aeroben und biologisch aktiven Böden relativ schnell zu seinem Epoxid Dieldrin, dem gleichen Wirkstoff, umgewandelt wird und Dieldrin eine höhere Persistenz im Boden aufweist, dürfte bei der Frage der Kontamination pflanzlicher Lebensmittel durch Rückstände im Boden hauptsächlich Dieldrin von Bedeutung sein. (LfU, 1998)

Aldrin-Rückstände sind in lehmigen Böden beständiger als in Sandböden, wobei der Umbau zu Dieldrin aber auch bevorzugt in lehmigen Böden stattfindet. Aufgrund des K_{OC} -Wertes ist es im Boden mäßig mobil bis immobil. Eine Auswaschung mit dem Regen ist möglich. Die Henry-Konstante läßt eine hohe Volatilisierungsrate aus feuchtem Boden erwarten, wogegen der Dampfdruck gegen eine Verflüchtigung aus trockenem Boden spricht. Aldrin ist im Boden mäßig persistent (HSDB).

Wild & Jones (1992) sagen aufgrund der Stoffeigenschaften von Aldrin folgendes Verhalten über den Pfad Klärschlamm – Boden – Pflanze voraus: Die Adsorption an den Boden ist hoch, wodurch keine nennenswerte Versickerung erwartet wird. Verflüchtigung aus dem Boden wird nicht erwartet und auch der Abbau soll gering sein. Die Retention an der Wurzeloberfläche wird hoch eingestuft, dagegen die Aufnahme und Translokation in die Pflanze gering. Die Aldrin-Aufnahme über die Atmosphäre in die Blätter wird nicht erwartet. Bei grasenden Weidetieren wird ein hoher Transfer in das tierische Gewebe über die direkte Bodenaufnahme, aber nur ein geringer für die Blattaufnahme abgeschätzt.

1.5 Richtlinien, Grenzwerte und Risikominderungsmaßnahmen

In Deutschland besteht absolutes Anwendungsverbot.

2. Transfer Boden - Pflanze

Lichtenstein et al. (1965) untersuchten sortenspezifische Unterschiede der Aufnahme von Aldrin in Möhren. Je nach Sorte nahmen die Möhren 24 bis 47 % des im Boden vorhandenen Aldrins auf. Vom Gesamtgehalt befanden sich 55 bis 81 % des Aldrins in der Möhrenschele. Sie folgern, daß bei hohen Bodengehalten sortenabhängig auch im Wurzelkörper mit Rückständen zu rechnen ist.

Harris & Sans (1967) untersuchten die Aldrinaufnahme verschiedener Wurzelgemüse auf unterschiedlichen C_{org} -Bodengehalten. Lediglich Möhren nahmen in geringen Mengen Aldrin

auf und es konnten Transferfaktoren (FS) von $< 0,05$ in Ton- (3,6 % OS) bzw. Moorboden (66,5 % OS) berechnet werden. Die Aufnahme von Rettich, Runkelrübe und Zwiebel war zu gering um einen Transferfaktor zu berechnen.

Onsager et al. (1970) applizierten im Freiland Aldrin in 6 Konzentrationen auf einen Lehm-boden und verfolgten die Rückstände im Boden, sowie in darauf gepflanzten Zuckerrüben, über einen Zeitraum von drei Jahren. Die Rückstände im Boden betrugen zwischen 0,05 und 2,48 mg/kg. Die Pflanzengehalte lagen mit 0,01 bis 0,96 mg/kg proportional zu den Bodenkonzentrationen. Nach der ersten Vegetationsperiode waren die Wirkstoffkonzentrationen in der Rübe und im umgebenden Boden etwa gleich groß, wobei hauptsächlich Dieldrin im Boden nachweisbar war. Die hier bestimmte Halbwertszeit für Aldrin betrug 3,1 Monate. Die Autoren folgerten, daß die Affinität der Rüben zu Aldrin größer war als zu Dieldrin. Sie vermuteten, daß hauptsächlich Aldrin durch die Rüben resorbiert wurde und dort zu Dieldrin metabolisiert wurde, da die Dieldrin-Konzentration in den reifen Rüben 614 % der Dieldrin-Konzentration im Boden zum Zeitpunkt der Aussaat betrug. In den Folgejahren lagen 87 bzw. 99 % des Wirkstoffs als Dieldrin im Boden vor.

Tabelle 2.1: Freilandversuch zum Transfer von Aldrin in Zuckerrüben. Der Bodengehalt wurde wenige Tage nach der Applikation bestimmt. Die Konzentration im Rübenkörper (ohne „Schopf“) wurde nach ca. 6 Monaten bestimmt. Angaben bzgl. FS und TS fehlen (Onsager et al., 1970).

Pflanzen-art	Pflanzen-teil	Boden-daten	Boden-gehalt [mg/kg]	Pfl.-gehalt Aldrin + Dieldrin [mg/kg]	Transfer-faktor	Quelle
Zucker-rübe	Rübe	Lehm	0,05	$< 0,01$	0,20	Onsager et al., 1970
			0,21	0,04	0,19	
			0,38	0,06	0,16	
			0,73	0,13	0,18	
			1,84	0,37	0,20	
			2,84	0,96	0,33	

Kohli et al. (1973) führten Freilanduntersuchungen zum Metabolismus von ^{14}C -Aldrin und dessen Aufnahme in Zuckerrüben durch. Aldrin wurde in die obersten 10 cm zweier verschiedener Böden (3,2 kg/ha, sandiger Tonlehm, C_{org} 2,0 % bzw. 2,9 kg/ha, sandiger Lehm, C_{org} 3,5 %) eingearbeitet. Neben der Quantifizierung der Rückstände untersuchten sie die Boden- und Pflanzenextrakte auch qualitativ. Nach einer Vegetationsperiode verglichen sie die Rückstände in verschiedenen Bodentiefen und Pflanzenteilen (Schale der Rübe, Rübe und Blätter), wobei die Verteilung in beiden Böden tendenziell gleich waren. Der größte Anteil an wiedergefundener Radioaktivität verblieb in der obersten Bodenschicht. Ca. 50 % lagen unverändert als Aldrin vor, aber ca. 30 % wurden zu Dieldrin umgewandelt. Bei den Pflanzen wurden die

höchsten Konzentrationen in der Wurzelrinde nachgewiesen, wobei hier um 60 bis 70 % als Dieldrin vorlagen, Aldrin zu weniger als 5 % und ein hoher Anteil polarer Metabolite. Transferfaktoren wurden aus dem Quotient ^{14}C -Äquivalent in den Pflanzen (FS) und dem Bodengehalt (TS) zum Zeitpunkt der Ernte berechnet, da Konzentrationsangaben zur in den Boden applizierte Menge Aldrin und die Trockengewichte der Pflanzenteile fehlen.

Tabelle 2.2: Transferversuche mit ^{14}C -Aldrin in Zuckerrüben. Die Transferfaktoren wurden aus dem Quotient ^{14}C -Äquivalent in den Pflanzen (FS) und dem Bodengehalt (TS) zum Zeitpunkt der Ernte berechnet (Kohli et al., 1973).

Pfl.-art	Pfl.-teil	Boden- daten	Boden- gehalt [mg/kg TS]	Pfl.-gehalt [mg/kg FS] gesamt / Aldrin / Dieldrin	Transferfaktor (FS)	Quelle
Zucker- rübe	gesamte Pflanze	sandiger Lehm	2,93	0,80 / 0,03 / 0,52	0,27 / 0,10 / 0,18	Kohli et al., 1973
	Rinde	3,5% C _{org}		0,70 / 0,03 / 0,51	0,24 / 0,01 / 0,18	
	Rüben- körper	pH 8,1		0,06 / - / -	0,02 / - / -	
	Blätter			0,04 / - / 0,01	0,01 / - / 0,003	
	gesamte Pflanze	sandiger Tonlehm	2,70	0,56 / 0,01 / 0,26	0,21 / 0,003 / 0,10	
	Rinde	2,0% C _{org}		0,46 / 0,01 / 0,26	0,17 / 0,004 / 0,10	
	Rüben- körper	pH 7,4		0,05 / - / -	0,02 / - / -	
	Blätter			0,05 / - / -	0,02 / - / -	

In einem analogen Versuchsanstz untersuchten **Weisgerber et al.** (1974) den Verbleib von ^{14}C -Aldrin in Mais und Weizen. Wie bei **Kohli et al.** (1973) fehlen die Konzentrationsangaben zur in den Boden applizierte Menge Aldrin und die Trockengewichte der Pflanzenteile. Die Transferfaktoren wurden ebenfalls aus dem Quotient ^{14}C -Äquivalent in den Pflanzen (FS) und dem Bodengehalt (TS) zum Zeitpunkt der Ernte berechnet. Der Gehalt an Aldrin-Äquivalenten in den Maispflanzen (FS) überwog den Gehalt im Boden (TS) um mehr als das dreifache. Im Boden lagen ca. 45 % der Rückstände in Form von Aldrin vor, der Rest verteilte sich hauptsächlich auf Dieldrin und polare Metabolite. In den Pflanzen war der Gehalt in den Wurzeln am höchsten, dagegen der Gehalt in den Körnern vernachlässigbar gering. Qualitativ machte der Aldrin-Gehalt nur 10 % des Dieldrin-Gehalts aus. Im Boden fand sich der Großteil des Wirkstoffs in der oberen Bodenschicht, in die auch appliziert wurde, wieder. Versickerung fand nur in geringem Maße statt.

Die Weizenpflanzen nahmen dagegen weniger Aldrinäquivalente auf. Der Gehalt in den Pflanzen betrug nur etwa 50 % (bezogen auf FS) des im Boden gefundenen. Die Verteilung in den Weizenpflanzen entsprach sowohl quantitativ als auch qualitativ derjenigen in den Maispflanzen, nur in einer geringeren Konzentration.

Tabelle 2.3: Transferversuche mit ^{14}C -Aldrin in Mais und Weizen. Die Transferfaktoren wurden aus dem Quotient ^{14}C -Äquivalent in den Pflanzen (FS) und dem Bodengehalt (TS) zum Zeitpunkt der Ernte berechnet (Weisgerber et al., 1974).

Pfl.-art	Pfl.-teil	Boden- daten	Boden- gehalt [mg/kg TS]	Pfl.-gehalt [mg/kg FS] gesamt / Aldrin / Dieldrin	Transfer- faktor (FS)	Quelle
Mais	gesamt	sandiger Lehm 3,5% C_{org} pH 8,1	2,2	7,45 / 0,31 / 3,73	3,39 / 0,14 / 1,70	Weisger- ber et al., 1974
	Wurzel			7,2 / 0,3 / 3,64	3,27 / 0,14 / 1,65	
	Körner			0,01 / - / -	0,005 / - / -	
Weizen	gesamt		2,84	1,26 / 0,07 / 0,87	0,44 / 0,02 / 0,31	
	Wurzel			1,11 / 0,07 / 0,79	0,39 / 0,02 / 0,28	
	Körner			0,01 / - / -	0,004 / - / -	

In einem Kurzzeit-Exsikkator-Versuch untersuchten **Kloskowski et al.** (1981) den Verbleib von ^{14}C -Aldrin in einem humosen Sandboden (C_{org} 2,89 %, pH 6,9, H_2O 20 %). Dazu wurde Sommergerste auf einen mit 2 mg/kg Aldrin kontaminierten Boden gesät und nach einer Woche der Gehalt an ^{14}C in den Pflanzen, sowie im Boden und der Abluft, bestimmt. Die Bilanz des Kurzzeitversuchs soll hier kurz zusammengefaßt werden, wobei in Klammern die Werte für die Freilandversuche angegeben sind: Die Wiederfindung von ^{14}C -Aldrin im gesamten System betrug 70 % (40 %). Die Radioaktivität in den Pflanzen stammte zu ca. 60 % (10 %) von unverändertem Aldrin. Die Bildung „Gebundener Rückstände“ betrug (10 %) der applizierte Radioaktivität und die Verflüchtigung lag bei 4 % (40 %). Sie folgern aus den Ergebnissen, daß für Aldrin eine Langzeitprognose zum Verhalten in der Umwelt nicht aus Kurzzeitversuchen abgeleitet werden kann. Sie quantifizierten auch die Menge aufgenommener Radioaktivität in den Pflanzen und bestimmten den Bioakkumulationsfaktor auf Basis des Pflanzenfrischgewichts. Bei einer Konzentration von 2 mg/kg Aldrin im Boden enthielten die Pflanzen 9,7 mg/kg ^{14}C -Aldrin-Äquivalente. Der Bioakkumulationsfaktor beträgt also 4,9.

3 Schlußfolgerungen zum Transfer

Aus den hier vorgestellten wissenschaftlichen Arbeiten können die folgenden Schlüsse zum Transfer von Aldrin in Pflanzen gezogen werden:

- Die meisten Untersuchungen fanden an Wurzelgemüsen im Freiland statt. Aufgrund der fehlenden Daten lassen sich Transferfaktoren nur auf Basis des Pflanzenfrischgewichts berechnen. Hier zeigt sich, daß vor allem in den Wurzelrinden höhere Konzentrationen an Aldrin-Äquivalenten finden lassen. Ein Transport in den Wurzelkern und in die Blätter findet in geringem Maße statt. Bei Untersuchungen mit Getreiden (Mais, Weizen) wurden nur geringe Wirkstoffmengen in den eßbaren Pflanzenteilen (Körnern) nachgewiesen.
- Bei hohen Bodengehalten ist sortenabhängig auch im Wurzelkörper von Karotten mit Rückständen zu rechnen (Lichtenstein et al., 1965)
- Die Aufnahme von Aldrin ist pflanzenspezifisch unterschiedlich hoch. In Karotten fand eine Aldrinaufnahme statt, in Rettich, Runkelrübe und Zwiebel dagegen kaum (Harris & Sans, 1967).
- Auch eine Aufnahme durch Zuckerrüben wurde in verschiedenen Versuchen bestätigt. Hier zeigte sich eine positive Korrelation des Gehalts in der Rübenschale mit der des umgebenden Bodens (Kohli et al., 1973).
- In den eßbaren Pflanzenteilen werden Aldrin-Äquivalente nur in Spuren nachgewiesen (Weisgerber et al., 1974).
- Die Ergebnisse aus Kurzzeit-Exsikkator-Versuchen lassen sich für Aldrin nicht auf das Verhalten im Freiland übertragen, da dort die Mineralisierung des Wirkstoffs deutlich erhöht ist und der Umsatz in den Pflanzen deutlich niedriger ist (Kloskowski et al., 1981).

1. Allgemeines

Chlorbenzol findet in der Produktion von Chlornitroverbindungen und als Lösungsmittel für Methylendiisocyanat Anwendung. Es handelt sich um eine leicht flüchtige Flüssigkeit. In der Atmosphäre und an der Oberfläche von Gewässern wird es durch Photooxidation relativ schnell abgebaut. Im Boden wird aufgrund des K_{OC} -Wertes (4,8-313,1) eine moderate bis sehr hohe Mobilität abgeschätzt. Die schnelle Verflüchtigung aus feuchtem Boden ist aufgrund der großen Henry-Konstanten zu erwarten. Aus trockenem Boden ist wegen des mittleren Dampfdrucks eine weniger schnelle Verflüchtigung zu erwarten. Daten zur Abbaubarkeit von Chlorbenzol sind widersprüchlich, da die Konzentrationsabnahme im Boden nur schwer der schnellen Verflüchtigung oder dem Abbau zugeordnet werden können

2. Stoffeigenschaften

Folgende Tabelle gibt in der Übersicht die wichtigsten Umwelt-relevanten Stoffeigenschaften wieder:

Quelle	Kennblätter	HSDB-Datenbank	Komp. Stoffdatenblätter	-
CAS-Nr.	108-90-7			
Summenformel	C_6H_5Cl			
Molekulargewicht	112,56			
Wasserlöslichkeit [mg/L] bei 20 °C	207	502 (25 °C)	-	274 [Wild & Jones 1992]
Dampfdruck [Pa] bei 20 °C	1173	12 mm Hg (1596 Pa)	-	-
Henry-Konstante [-]	-	3,77E-03 atm-cu m/mole at 25 °C	350 bei 25 °C [093] 377 [97] Pa m ³ /mol	1,5E-01 [Ryan et al. 1988], [Wild & Jones 1992]
log K_{OW} bei x °C	log P_{OW} berechnet: 2,855; 2,81; 2,83; 2,84; 2,86; 2,80. gemessen: 2,84; 2,46; etc.	2,89	2,83 n=4 {001}; 2,84 [093] 2,98 [097]	2,84 [Ryan et al. 1988] 2,445 [Wild & Jones 1992]
K_{OC}	s. Blatt [HSDB]	4,8-313,1	77 [001] 318 [091] 333 [093] 466 [097]	log K_{OC} 2,10 [Sacan & Balcioglu 1996]
$t_{1/2}$ in Böden	-	>540 d 240-281 d 88 a >490 d	-	n.d. [Ryan et al. 1988]; 75 d [Wild & Jones 1992]

3. Verteilung und Verhalten in der Umwelt

Anhand der chemikalisch-physikalische Eigenschaften schätzen Wild und Jones (1992) folgendes Verhalten von Klärschlamm-eingetragendem Chlorbenzol im Boden ab. Hier wurden Konzentrationen von 2,06 bis zu 846 mg/kg (Median 10,2) gemessen. Die Adsorption an Boden sowie die Biodegradierung sind gering. Dagegen sind sowohl die Tendenz zur Verflüchtigung als auch die zur Versickerung hoch. Bindung an die Wurzeloberfläche ist gering, dagegen sind Aufnahme und Translokation in die Pflanze sowie die Aufnahme über die Blätter hoch. Für die Nahrungskette wird ein geringer Transfer in das Gewebe grasender Tiere über Boden, dagegen ein hoher über die Aufnahme von über den Luftpfad belasteten Blättern abgeschätzt.

4. Informationen zur Berechnung von Transferkoeffizienten für den Pfad Boden – Pflanze und deren Bewertung

- Schroll et al. (1994) haben in Gefäßversuchen die Aufnahme von ^{14}C -Chlorphenol durch Salat, Karotten und Radieschen untersucht. Ziel dieser Arbeit war es, Transferfaktoren für die Pfade Boden/Wurzel, Boden/Sproß bzw. Luft/Wurzel, Luft/Sproß abzuleiten. Dazu wurde in geschlossenen, belüfteten Gefäßen sowohl mit Chlorbenzol versetzter als auch unbehandelter Boden mit verschiedenen Pflanzen besetzt. Die Pflanzen im unbehandelten Boden konnten Chlorbenzol nur über die Gasphase aufnehmen. Als Resultat wird der BioKonzentrationsfaktor, der Quotient aus ^{14}C -Äquivalent von Chlorbenzol in der Pflanzen-Trockenmasse und dem ^{14}C -Äquivalent von Chlorbenzol in der Bodentrockenmasse nach 7 Tagen, angegeben. Die zugehörigen Rohdaten sind nicht aufgeführt. Die gemessenen Transferraten sind relativ hoch. Die Rückstände in den Wurzeln und den Sprossen der Pflanzen in behandeltem bzw. unbehandeltem Boden sind vergleichbar. Eine Aufnahme über die Blätter überwiegt und es erfolgt ein Transport in beide Richtungen.

Chlorbenzol; CAS Nr. 108-90-7

ANHANG I

Daten zur Berechnung von Transferkoeffizienten für den Pfad Boden - Pflanze

Pflanzenart	Pflanzenteil	Bodendaten	Bodengehalt [mg/kg TS]	Transfer- faktor, be- handelter Boden	Transfer- faktor, un- behandelter Boden	Quelle
Salat	Wurzel	Lößlehm 16% H ₂ O	Anfangs- konzen- tration = 0,262-0,325	24,4	13,9	Schroll et al. 1994
	Sproß/ Blät- ter			40,9	49,7	
Karotte	Wurzel			45,1	71,7	
	Sproß/ Blät- ter			90,6	100,7	
Radieschen	Wurzel			33,2	53,8	
	Sproß/ Blät- ter			40,3	39,9	

1. Allgemeines

DDT ist ein Organochlor-Insektizid. Sein chemischer Name ist 1,1-Bis-(4-chlorphenyl) 2,2,2-Trichlorethan (bzw. p,p'-DDT) oder *Dichlordiphenyltrichlorethan*.

In der Vergangenheit wurde DDT weltweit als billiges und dauerhaftes Insektizid mit neurotoxischer Wirkung gegenüber Anthropoden eingesetzt. Es ist besonders in der Malariabekämpfung wirksam und wird daher noch in einigen tropischen Ländern verwendet. 1950 wurde zum erstenmal von einer östrogenen Wirkung von DDT berichtet.

DDT ist der Prototyp für ein persistentes Breitband-Insektizid. Unter den meisten Umweltbedingungen ist es stabil. Es ist resistent gegenüber den meisten Enzymen der Bodenmikroorganismen und auch denen höherer Organismen. Einige seiner Metabolite, insbesondere DDE (1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2-dichlorethan), sind ebenfalls stabil aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit.

Der Begriff DDT wird auch für kommerzielle Produkte verwendet, die neben dem Hauptprodukt p,p'-DDT noch kleinere Mengen seiner Isomere und Umwandlungsprodukte enthalten. Ein typisches Beispiel für technisches DDT ist folgende Zusammensetzung: p,p'-DDT, 77,1%; o,p'-DDT, 14,9%; p,p'-TDE, 0,3%; o,p'-TDE, 0,1%; p,p'-DDE, 4%; o,p'-DDE, 0,1%; nicht identifizierte Produkte, 3,5%.

(Environmental Health Criteria 9 und 83; BUA-Stoffbericht 216)

2. Stoffeigenschaften

Bei Raumtemperatur ist DDT farblos, kristallin und geruchlos.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten umweltrelevanten Stoffeigenschaften zusammengefasst:

<u>Stoffeigenschaft</u>	<u>Wert</u>
CAS-Nr.	50-29-3
Schmelzpunkt	108,5-109°C
Siedepunkt	185°C
Dampfdruck	$2,53 \times 10^{-5}$ Pa bei 20°C
Verteilungskoeffizient log K_{ow}	7,48
Wasserlöslichkeit	3,4 µg/l bei 20-25°C
Abbau im Boden ^b	Halbwertszeit 3 – 10 Jahre

(aus: Environmental Health Criteria 131; Rippen, 1996)

In lipoiden Lösungsmitteln ist DDT gut löslich (780 g/l Benzol, 39 g/l Hexan, 57 g/l Octanol). Bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes erfolgt Dehydrochlorierung zu DDE, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren oder Licht. In organischen Lösungsmitteln wird DDT ebenfalls durch Alkali oder organische Basen dehydrochloriert. Ansonsten sind Formulierungen mit DDT sehr stabil.

3. Herstellung, Produktion und Verwendung

DDT kommt nicht natürlich in der Umwelt vor. Zeidler synthetisierte es 1874 zum erstenmal, seine Wirksamkeit als Insektizid wurde aber erst 1939 durch P. Müller entdeckt. Sein Einsatz, insbesondere zur Malariabekämpfung, entwickelte sich danach weltweit rasant und stiegen bis 1963 an. Danach führten Anwendungseinschränkungen z.B. gegenüber Milchkühen zu Produktionsrückgängen. 1970 verbot Schweden als erstes Land die Anwendung von DDT aus einer Reihe von ökologischen Gesichtspunkten.

In der europäischen Gemeinschaft lag die Produktion im Jahr 1981 bei ca. 9500t. Im Jahr 1993 war die Produktion in keinem Mitgliedsland größer als 1000t/a und die Einfuhr lag unterhalb 1000t/a.

In Europa wurde DDT hauptsächlich als Pestizid in der Land- und Forstwirtschaft verwendet. Angaben zu Applikationsmengen variieren mit 0,5 – 35 kg Wirkstoff/ha um den Faktor 70.

In den meisten westlichen Ländern gilt ein Anwendungsverbot. In der BRD trat es 1972 mit dem DDT-Gesetz in Kraft. In der DDR fand DDT bis 1988 als Insektizid Verwendung. Dort verringerte sich im Laufe der 70er bis Anfang der 80er Jahre der Einsatz von DDT. 1983/84 wurden jedoch erneut große Mengen infolge eines besonders großen Schädlingsbefall in den Forsten ausgebracht. In der BRD wurde DDT auch nach dem Verbot in den Einrichtungen der Alliierten weiter angewendet.

Das Kontaminationsniveau und das Kontaminationsmuster von DDT und DDT-Metaboliten in Umweltproben differiert stark zwischen den alten und den neuen Bundesländern. Die unterschiedliche Belastung spiegelt die Anwendungsgeschichte des Insektizids in diesen Regionen wieder: während in den alten Bundesländern DDT eher ein Insektizid unter vielen verwendet wurde und bereits 1972 mit einem Anwendungsverbot belegt war, spielte es in der früheren DDR eine mengenmäßig herausragende Rolle, insbesondere in der Land- und Forstwirtschaft, und wurde erst 1988 endgültig verboten.

(BUA-Stoffbericht 216; Rippen, 1996)

Technisches DDT wurde in fast allen denkbaren Formulierungen verwendet, wie Lösungen in Xylen oder Erdöldestillaten, emulgierbaren Konzentraten, wasserbenetzbaren Pudern, Granulaten, Aerosolen, Räucherkerzen, in Verdampfern und Lotionen.

Als Arzneimittel wird DDT unter den Namen Clofenotane (INN), Dicophane (British Pharmacopoeia), Klorfenoton (Swedish Pharmacopoeia) oder Chlorophenothane (United States Pharmacopoeia) gehandelt. Verkauft wurde DDT früher unter verschiedenen Handelsnamen wie Anofex[®], Cezarex[®], Dinocide[®], Gesarol[®], Guesapon[®], Guesarol[®], Gyron[®], Ixodex[®], Neocid[®], Neocidol[®] und Zerdane[®]. (Environmental Health Criteria 9)

4. Verteilung und Verhalten in der Umwelt

In der Vergangenheit wurde DDT auf Menschen, Tiere, Gebäude sowie in der Land- und Forstwirtschaft versprüht. Daher ist es nicht verwunderlich, dass DDT ubiquitär in der Umwelt verteilt ist. Zu Zeiten weltweiter DDT-Ausbringung waren Millionen Menschen hochexponiert. In westlichen Ländern erfolgt die Exposition des Menschen heutzutage überwiegend durch DDT-Altlasten in der Umwelt und insbesondere über Lebensmittel tierischer Herkunft, die durch Importe aus Ländern, in denen DDT immer noch als Pestizid eingesetzt wird, eingetragen werden.

Durch trockene und nasse Deposition gelangt es auf nicht landwirtschaftliche Flächen, sogar tausende Kilometer entfernt. Aufgrund von Drift werden auf landwirtschaftlichen Flächen, die nicht mit DDT behandelt wurden, nur geringfügig niedrigere Konzentrationen im Boden (0,10-0,90 mg/kg) gefunden als auf Flächen die vor über 10 Jahren mit dem Insektizid behandelt wurden (0,75-2,03 mg/kg). Die Rückstände finden sich in den oberen 2,5 cm Bodenschichten. (EHC 9)

Im Wasser liegt DDT entsprechend seiner geringen Löslichkeit im Wesentlichen partikelgebunden vor.

5. Transfer Boden/Pflanze

Schon in den 50er Jahren wurden Untersuchungen zum Verhalten von Insektiziden wie Lindan, Aldrin und DDT gemacht. So sahen **Cassida und Allen (1952)** bereits 1952 keinen Beweis, dass DDT in wesentlichen Mengen sorbiert oder in die Pflanze verlagert wird.

Lichtenstein (1959) untersuchte den Transfer verschiedener Insektizide von verschiedenen Böden in Feldfrüchte. Die Untersuchungen erfolgten über 3,5 Jahre mit wechselnder Fruchtfolge. Die Insektizide sorbierten an sandigen Lehm Boden (Sandy Loam) stärker als an schluffigen Lehm (Miami Silt Loam), am wenigsten an Dung (Muck). 2 Jahre nach der Anwendung wurde in Möhren, die auf dem sandigen Lehm wuchsen, ca. 10% des im Boden nachgewiesenen DDT gefunden. In Möhren, die in schluffigem Lehm wuchsen, der mit 10 lb DDT/acre behandelt wurde, konnte kein DDT nachgewiesen werden. Bei höheren Applikationsraten von 100 und 1000 lb/acre wurden nach der Ernte 7,3% und 1,3% des im Boden nachgewiesenen DDT gefunden. Die einzelnen Ergebnisse der Ernten sind – ebenso wie die der unten aufgeführten Literaturstellen - in der Tabelle im Anhang aufgelistet.

Nash (1968) stellte ebenfalls eine DDT-Verlagerung in Weizenkeimlinge von 3 – 10 % fest. In weiteren Versuchen mit Sojabohnen, in denen **Nash und Beall (1970)** zwischen der Aufnahme über die Luft und über den Boden/bzw. Wurzel unterschieden, stellten sie fest, dass die DDT-Kontamination im Wesentlichen über Vaporisation aus dem Boden abläuft.

Eden und Arthur (1965) konnten keine Verlagerung in Sojabohnen, die in Boden, der mit 5, 10 und 20 lb DDT/acre behandelt wurde, feststellen.

Nur Spuren von 0,01 ppm DDT und seiner Metabolite fanden **Harris und Sans (1967)** in Möhren, Rettich und weißen Rüben, die in 3 verschiedenen Böden mit 0,2 bis 15,38 ppm DDT angebaut wurden.

Auch **Lichtenstein und Schulz (1960)** stellten bei der Aufzucht von Erbsen in ^{14}C -DDT-kontaminiertem Sand keine Verlagerung fest.

Ware (1968) führte Versuche mit ^{14}C -DDT-kontaminierter Nährlösung durch, die er in Wurzelnähe von Alfalfa injizierte. Innerhalb von 279 Tagen wurde kein DDT in den Spross verlagert. DDT sorbiert an die Wurzel und Haarwurzeln (**Ware, Estes und Cahill, 1970**).

Fuhreman und Lichtenstein (1980) konnten im Spross von Hafer nur 0,1% ^{14}C -DDT bestimmen. Wuchs der Hafer in lehmigem Boden auf sorbierten 0,2% an der Wurzel, in sandigem Boden sorbierten 4,8% an der Wurzel. Im lehmigen Boden ließen sich nach der Ernte noch 95,4% der eingesetzten Radioaktivität nachweisen, im sandigen Boden nur noch 84,7%. Dies entspricht ebenfalls den Beobachtungen von **Edwards et al. (1957)**, dass sandige Böden eine geringere Sorptionskapazität für Insektizide besitzen als lehmige Böden und diese in sandigen Böden eher zur Verflüchtigung und Pflanzenaufnahme zur Verfügung stehen.

Kampe (1988) konnte keinen Einfluss der Klärschlamm düngung auf den Transfer von DDT in die Pflanze feststellen. In einem Versuch mit 84 Böden, die mit Klärschlamm gedüngt waren, konnte gegenüber den Kontrollen keine Akkumulation in den Pflanzen (Zuckerrübe, Kartoffeln, Getreide, Gras, u.a.) festgestellt werden.

Witte, Langenohl und Offenbächer (1988) stellten in Gefäß- und Freilandversuchen ebenfalls keinen Einfluss der Klärschlamm düngung fest. Der DDT-Gehalt in den untersuchten Früchten (Raps, Weidelgras, Klee, Weizen, Roggen, Möhren) lag unterhalb der Nachweisgrenze.

DDT; CAS Nr. 50-29-3

Anhang I

Daten zur Berechnung von Transferkoeffizienten für den Pfad Boden/Pflanze

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freiland	Sandy Loam	Möhren	23,1 ppm	2,45 ppm	0,106		2 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewicht	Lichtenstein, 1959
Freiland	Sandy Loam	Möhren	261,0 ppm	23,7 ppm	0,091		2 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewicht	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Möhren	1,95 ppm	0,00	-		2 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewicht	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Möhren	32,3 ppm	2,37 ppm	0,073		2 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewicht	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Möhren	322,0 ppm	3,32 ppm	0,010		2 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewicht	Lichtenstein, 1959
Freiland	Muck	Möhren	5,60 ppm	0,00	-		2 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewicht	Lichtenstein, 1959
Freiland	Muck	Möhren	74,1 ppm	0,00	-		2 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewicht	Lichtenstein, 1959
Freiland	Muck	Möhren	775,0 ppm	1,07 ppm	0,001		2 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewicht	Lichtenstein, 1959
Freiland	Sandy Loam	Möhren	1,54 ppm	0,32 ppm	0,208		3 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Sandy Loam	Möhren	18,5 ppm	3,17	0,171		3 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Sandy Loam	Möhren	238,0 ppm	10,9 ppm	0,046		3 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freiland	Miami Silt Loam	Möhren	1,62 ppm	“Spuren”			3 Jahre nach Applik.	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Möhren	24,0 ppm	2,39 ppm	0,099		3 Jahre nach Applik., Werte bzgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Möhren	302,0 ppm	10,10 ppm	0,033		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Rüben	1,62 ppm	0,00	-		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Rüben	302,0 ppm	1,35 ppm	0,005		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Gurken	1,62 ppm	0,00	-		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Gurken	24,0 ppm	0,00	-		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Gurken	302,0 ppm	0,00	-		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Sandy Loam	Kartoffeln	18,5 ppm	1,63 ppm	0,088		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Sandy Loam	Kartoffeln	238,0 ppm	7,5 ppm	0,032		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Kartoffeln	1,62 ppm	„Spuren“	-		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Kartoffeln	24,0 ppm	0,92 ppm	0,038		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freiland	Miami Silt Loam	Kartoffeln	302,0 ppm	3,90 ppm	0,0133		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Rettich	1,62 ppm	0,00	-		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Rettich	24,0 ppm	0,87 ppm	0,036		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Rettich	302,0 ppm	4,34 ppm	0,014		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Sandy Loam	Streckrübe	1,54 ppm	“Spuren”	-		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Sandy Loam	Streckrübe	18,5 ppm	0,89 ppm	0,048		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Sandy Loam	Streckrübe	238 ppm	3,82 ppm	0,016		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Streckrübe	1,62 ppm	0,00	-		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Streckrübe	24,0 ppm	0,33 ppm	0,014		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Freiland	Miami Silt Loam	Streckrübe	302,0 ppm	1,22 ppm	0,004		3 Jahre nach Applik., Werte b zgl. Feuchtgewichte	Lichtenstein, 1959
Gewächshaus	Lakeland sandy loam C _{org} : 2,8 % pH 6,4 KAK: 2,8 meq/100g	Weizen			0,03 – 0,10		bezogen auf ¹⁴ C	Nash, 1968

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freiland	Ackerboden in Alabama	Soja	0,5 lb/acre 2,0 lb/acre 10,0 lb/acre	0 0 0	- - -			Eden und Arthur, 1965
Gewächshaus	Quarzsand	Erbsen	26,7 ppm	0,01 ppm	0,0004		bezogen auf ^{14}C	Lichtenstein und Schulz, 1960
Gewächshaus	Sand : Torf = 5 : 1	Alfalfa (1 Jahr alt)	4,0 ppm in Wurzelzone	-	-		bezogen auf ^{14}C	Ware, 1968
Gewächshaus	schluffiger Lehm Sand: 5% Schluff: 71% Ton: 24% C_{org} : 4,7% pH: 6,0	Hafer	4 ppm	Wurzel: 0,4% Sproß: 0,2%	Wurzel: 0,0042 Sproß: 0,0021		bezogen auf ^{14}C	Fuhreman und Lichtenstein, 1980
Gewächshaus	Sandiger Boden Sand: 93,4% Schluff: 3,6% Ton: 3,0% C_{org} : 0,6% pH: 5,6	Hafer	2 ppm	Wurzel: 4,8% Sproß: 0,2%	Wurzel: 0,0571 Sproß: 0,0024		bezogen auf ^{14}C	Fuhreman und Lichtenstein, 1980
Laborversuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel möglich	Lakeland sandy loam C_{org} : 2,8 % pH 6,4 KAK: 2,8 meq/100g	Soja		1. Vers. über die Wurzel: Blätter: 0,03% Stamm: Spuren			bezogen auf ^{14}C	Nash und Beall, 1970
Laborversuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel möglich	Lakeland sandy loam C_{org} : 2,8 % pH 6,4 KAK: 2,8 meq/100g	Soja		2. Vers. durch Vaporisierung: Blätter: 7,79% Stamm: 4,62%			bezogen auf ^{14}C	Nash und Beall, 1970

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freiland	feiner sandiger Lehm Corg: 1,4%	Möhren	0,19 ppm	< 0,01 ppm	< 0,05			Harris und Sans, 1967
Freiland	feiner sandiger Lehm Corg: 1,4%	Rettich	0,19 ppm	< 0,01 ppm	< 0,05			Harris und Sans, 1967
Freiland	Ton Corg: 3,6%	Möhren	0,45 ppm	< 0,01 ppm	< 0,02			Harris und Sans, 1967
Freiland	Ton Corg: 3,6%	Rettich	0,45 ppm	< 0,01 ppm	< 0,02			Harris und Sans, 1967
Freiland	Dung Corg:	Möhren	16,11 ppm	0,01 ppm	0,0006			Harris und Sans, 1967
Freiland	Dung Corg:	Rettich	16,11 ppm	0,01 ppm	0,0006			Harris und Sans, 1967

DDT; CAS Nr. 50-29-3

Anhang II

Auszug aus dem Poster:

Wenzel, A., W. Haberland, M. Kujawa (1994):

Interpretation of data on soil contamination in Brandenburg.

Poster, 3rd European Conference on Ecotoxicology (SECOTOX) , Zürich, 28.-31.08.1994.

INTRODUCTION

Soil contamination in East Germany represents an ecological problem that requires comprehensive assessment. As far as the federal state of Brandenburg (BB) is concerned there are only few data on soil pollution.

Due to the current changes of land use in BB it is essential to evaluate the extent of the contamination to determine whether serious risk exists for human health or environment.

Depending on the extent of the contamination, local conditions and possible exposure routes different kinds of soil use are possible. Seriously contaminated sites have to be cleaned-up.

This envisaged procedure focus on the protection of the functions of soil considering economic and ecological aspects. The most important soil functions are food supply, regulation properties and habitat for organisms, they have to be preserved and protected or should be restored, if necessary.

At present, the assessment of the effects of a lot of contaminants on ecological and functional properties of the soil is limited. An approach for protecting the soil functions can only be successful if considering the relevant exposure routes and target groups.

The objectives of the project were:

- The collection of available soil and plant pollution data for Brandenburg
- Evaluating the potential risk to human health and environment by comparing the extent of the contamination with the effects in the environment.
- Development of proposals for limit values on the basis of the present data, existing approaches for defining limit values in soils (Lühr 1991, Kloke 1991) and the exposure route SOIL → PLANT → HUMAN.
- Discussion and verification of the proposed limit values on the basis of the "Brandenburger Liste".

Distribution of organic contaminants

- The majority of maximum values occur on agricultural or agrochem. centres. This results from the fact, that the available data mostly have been collected from suspected sites or from agricultural logistic sites.
- Comparison of the concentration in soils with trigger-values results in a high rate of exceedings for DDT and γ -HCH (Lindane), especially on agriculturally used areas, evidently typical for the region. With exception of some pesticides concentrations of other organic compounds did not exceed the limit-values (Ib-values of "BB-L" resp. B-values of "NL-L").
- Only the maximum values for PAH (sum) exceed the limit-values (data not shown).

In Table 2 the concentrations of organochlorine hydrocarbons in soils of Brandenburg are summarized.

Table 2: Chlorinated hydrocarbons in soils of Brandenburg (mg/kg dry matter)

Substance	n	Min.	Max.	Arith. Mean	Median	Ib/BB-L	B/NL-L
DDT	469	0,00500	4,000	0,481	0,290	0,5	0,5
DDD	80	0,00500	0,245	0,029	0,020	0,5	0,5
DDE	140	0,01000	0,700	0,177	0,140	0,5	0,5
HCB	222	0,00002	0,340	0,046	0,025	0,5	0,5
α -HCH	116	0,00005	0,050	0,013	0,010	0,5	0,5
β -HCH	62	0,00010	0,015	0,006	0,005	0,5	0,5
γ -HCH	157	0,00015	0,930	0,278	0,200	0,5	0,5
δ -HCH	61	0,00004	0,150	0,016	0,005	0,5	0,5
HCH (sum)	332	0,00500	1,500	0,323	0,250	0,5	1,0

Figure 1: Regression of DDT-concentrations in soil and rape.

Transferfactor (regression) 0,3611, Transferfactor (arithm. Mean) 0,297.
 [C = Confidence limits, R = Regression]

Type of regression: LINEAR: $Y = m X + b$
 Dependent variable (Y): CONC_RAPE
 Independent Variable (X): CONC_SOIL
 Datapoints: 54
 Coefficient of Correlation: 0.74541229
 b: -0.03032 s= 0.03393 T-Value: -0.89366
m: 0.36110 s= 0.04478 T-Value: 8.06363

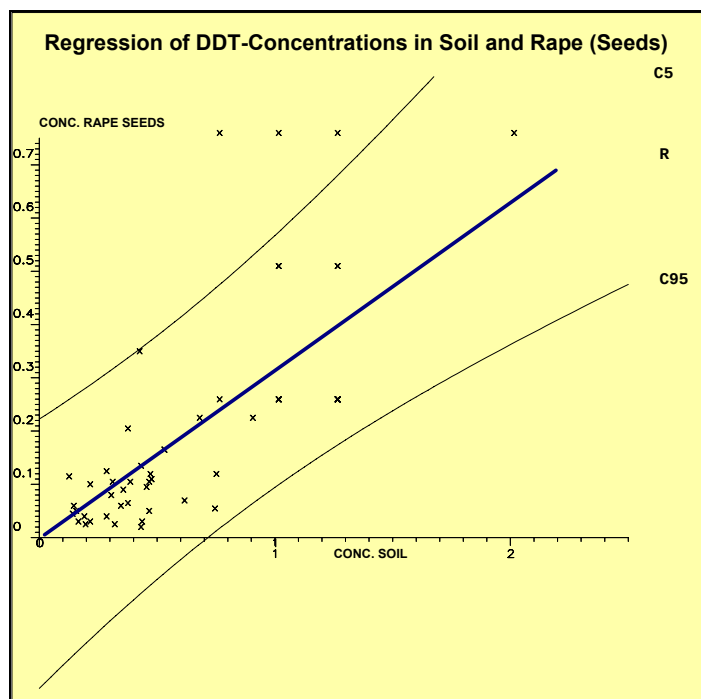


Table 4: Comparison of calculated and measured soil concentrations of chlorinated hydrocarbons.

Calculated transfer factors for rape seeds and maximal permissible levels in food and feed stuffs were used to assess the respective soil concentration. The resulting values can be designated as critical levels or harmful levels, respectively. Calculated and measured soil concentrations are compared (further explanations see Transfer Calculations). Concentrations are expressed in mg/kg dry matter.

Substance	Transfer Factor calculated	Max. Permis. Level in Feed Stuffs*	Calculated Critical Level in Soil	Calculated Harmful Effect Level in Soil	Soil Conc.		Triger-Values	
					Arith. Mean	Median	Ref./NL-L	B/NL-L Ib/BB-L
HCB	0,2751	0,1*	0,36	0,72	0,046	0,025	10	0,5
HCH (sum)	0,3012	0,025*	0,08	0,16	0,323	0,250	0,001	0,5
Lindane	0,3407	0,1*	0,29	0,58	0,278	0,200	0,1	0,5
DDT	0,3611	0,05**	0,14	0,28	0,481	0,290	0,1	0,5

* Futtermittelverordnung/** Höchstmengenverordnung für Pestizide

1. Allgemeines

Phthalsäuredialkylester wie Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) zählen zu den wichtigsten und verbreitetsten Industriechemikalien. DEHP findet hauptsächlich als Zusatz in Polyvinylchlorid-Kunststoffen (PVC) Verwendung, die dadurch weicher, dehnbarer und besser verarbeitbar werden. Bei der Herstellung, der Nutzung und der Entsorgung des PVC wird DEHP an die Umwelt abgegeben und ist ubiquitär vorhanden.

Zum ubiquitären Vorkommen von DEHP trägt seine Stabilität gegen Licht, Oxidation und Hydrolyse bei. Die einzigen effektiven Mechanismen zur Verringerung seiner Konzentration in der Umwelt scheinen, neben einer Verringerung des Eintrags, Verbrennung und Bioabbau zu sein. Studien zur Abbaubarkeit von DEHP lieferten allerdings widersprüchliche Ergebnisse. Dies lässt sich damit begründen, dass nur wenige Mikroorganismenarten in der Lage sind, DEHP anzugreifen.

Seine Tendenz zur Adsorption spiegelt die im Vergleich zum korrespondierenden Wasser hohen Sedimentkonzentrationen wieder. Trotz geringer Wasserlöslichkeit und Volatilität ist DEHP in der Umwelt mobil. Dabei dürfte die Bildung wasserlöslicher Fulvosäurekomplexe im Boden von Bedeutung sein. Die Tendenz zur Bildung nicht-extrahierbarer Rückstände ist bei Kurzzeitversuchen in Laborböden gering, in Belebtschlamm jedoch ausgeprägter. In länger andauernden Bodenversuchen im Labor mit ^{14}C -markiertem DEHP lag über die Hälfte der Rückstände in nicht-extrahierbarer Form vor.

Toxikologisch ist DEHP akut als nicht und subakut als gering toxisch anzusehen. Gesundheitliche Schäden sind bei den gegenwärtig in der Umwelt vorhandenen Konzentrationen nach allen bisherigen Kenntnissen nicht zu erwarten. Erheblicher als die akuten sind die chronischen Wirkungen des Weichmachers auf Säugetiere. DEHP wirkt in hoher Dosierung im Tierversuch teratogen, mutagen, embryotoxisch und karzinogen. (Hartlieb, 2000)

2. Stoffeigenschaften

Bei Raumtemperatur ist DEHP eine farblose bis gelbliche ölige Flüssigkeit.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten umweltrelevanten Stoffeigenschaften zusammengefasst:

<u>Stoffeigenschaft</u>	<u>Wert</u>
CAS-Nr.	117-81-7
Schmelzpunkt	-46°C
Siedepunkt	370°C bei 101,3 kPa
Dichte ^a	0,986 g/ml bei 20°C
Dampfdruck	$8,6 \times 10^{-4}$ Pa
Verteilungskoeffizient $\log K_{ow}$ ^a	4,20 – 8,90
Wasserlöslichkeit	45 µg/l bei 20°C
Abbau im Wasser ^b	4,5 w ^a
Abbau im Boden ^b	31-98 d ^a
Abbau in der Luft ^b	unbedeutend

(aus: Environmental Health Criteria 131; a: Staples et al., 1997; b: Wams, 1987)

Die Wasserlöslichkeit von DEHP ist gering; allerdings kann DEHP kolloidale Dispersionen bilden, die zu höheren Löslichkeiten führen und in der Umwelt realistischer sind.

DEHP ist mit den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. In Blut ist DEHP besser löslich als in Wasser.

3. Herstellung, Produktion und Verwendung

Ausgangsstoffe für die Herstellung von DEHP sind Phthalsäureanhydrid und 2-Ethylhexanol. Die Verseifung erfolgt i.a. in Gegenwart von Katalysatoren bei Temperaturen von 140° bis 200°C. Die Reinheit der technisch hergestellten Produkte ist sehr hoch. (BUA-Stoffbericht 4)

Die Produktion von Di(2-ethylhexyl)phthalat ist weltweit in den letzten Jahrzehnten stetig gestiegen und betrug 1992 über 1 (bis 4 (Wams, 1987)) Millionen Tonnen im Jahr (Environmental Health Criteria 131). Davon wird ein Drittel der Gesamtproduktion in Europa und ein Drittel in den USA produziert.

DEHP ist der weltweit am häufigsten eingesetzte Weichmacher (50 % aller Phthalsäureester-Weichmacher) für Kunststoffe. Insbesondere wird DEHP zur Herstellung von PVC genutzt, je nach Verwendung mit bis zu 50 % (w/w) Phthalat. Anwendungsbereiche dieses Weich-PVC sind: Folien, Fußbodenbelägen, Kabelindustrie, Beschichtungen, Schläuche und Profile, Pastenverarbeitung, u.a..

Der Anteil als Weichmacher für PVC betrug 1986 etwa 87 % (BUA-Stoffbericht 4), die restlichen 13 % gliedern sich auf die Anwendungsbereiche Lacke, Dispersionen, Farben, Herstellung von Cellulose, Polystyrol, Kautschuk, Schmiermittel und Pharmazeutika sowie mittlerweile als dielektrische Flüssigkeit in Kondensern.

4. Verteilung und Verhalten in der Umwelt

DEHP ist in der Umwelt weitverbreitet und wird in den meisten Proben aus Luft, Niederschlag, Sediment, Boden und Biota detektiert. Rückstände wurden auch in der Nahrung und im Menschen nachgewiesen. In vielen Fällen ist jedoch nicht klar, ob die nachgewiesenen Phthalate natürlich vorkommen oder exogenen Ursprungs sind.

(Environmental Health Criteria 131)

Trotz der großen Produktionsmengen und der mittlerweile ubiquitären Verbreitung von Phthalaten gibt es nur sehr wenige verlässliche Daten über ihr Vorkommen in verschiedenen Umweltmatrizes und biologischen Proben. Die Vielzahl an Kontaminationsquellen führt häufig dazu, dass die analytischen Blindwerte im Bereich der zu messenden Probenkonzentration liegen, so dass eine repräsentative und valide Analytik oftmals unmöglich ist. Aufgrund dieser fehlenden Daten weisen die in der Literatur publizierten (z.T. groben) Abschätzungen erhebliche Unterschiede auf (Fürst, 1995). Für die Phthalat-Gehalte in der Umwelt geben Ritsema et al. (1989) folgende Bereiche an:

Boden	0,01 – 100 mg/kg
Sedimente	0,01 – 100 mg/kg
Wasser	0,01 – 100 µg/kg
Biota	0,01 – 10 mg/kg
Luft	0,001 – 1 µg/m ³

Abfall aus Plastikprodukten wird in Verbrennungsanlagen oder Deponien vernichtet. Bei Verbrennung bei niedriger Temperatur wird ein erheblicher Anteil DEHP in die Atmosphäre freigesetzt. Obwohl DEHP bei hohen Temperaturen (800°C) vollständig in CO₂ und H₂O umgesetzt wird, findet man in der Umgebung von Verbrennungsanlagen erhöhte DEHP-Konzentrationen in der Luft (Wams, 1987), während in emittentennahen Böden keine DEHP-Anreicherung festgestellt werden konnte (Müller und Kördel, 1993).

Das Verhalten von DEHP in Deponien wird z.Z. untersucht.

Transport in die Luft ist der Haupteintragspfad für DEHP in die Umwelt. Aus der Atmosphäre wird DEHP mit dem Regen ausgewaschen oder als trockene Deposition niedergeschlagen. DEHP, dass auf diesem Wege auf die Pflanzenoberfläche gelangt, diffundiert z.T. in die äußerste Wachsschicht des Blattmaterials. Bei Untersuchungen von Kördel et al. (1992) mit Mais in Aerosolkammern konnte DEHP nur in den Hüllblättern, nicht aber in den eingeschlossenen Maiskolben nachgewiesen werden.

DEHP sorbiert stark an die organische Substanz von Böden und Sedimenten, so dass man – wie Lysimeterversuche und Modellrechnungen zeigen – von keinem Grundwassergefährdungspotential ausgehen sollte (Kördel et al., 1995).

Obwohl die Wasserlöslichkeit gering ist, ist die Konzentration im Oberflächenwasser höher auf Grund von Absorption an organische Partikel und Wechselwirkungen mit gelöster organischer Substanz (DOM). In Salzwasser ist dieses Verhalten noch verstärkt.

Da DEHP einen hohen n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient hat, sollte es sich in Biota, die in phthalathaltigem Wasser leben, anreichern. Da viele Organismen DEHP metabolisieren, liegen die gefundenen Konzentrationen oft unter den erwarteten.

Während der atmosphärische Photoabbau schnell abläuft (Halbwertszeit < 1d), kommt eine chemische Hydrolyse in der Umwelt praktisch nicht vor. Als Eliminationspfad kommt dem Photoabbau aufgrund der physikalisch-chemischen Daten vermutlich nur untergeordnete Bedeutung zu (BUA-Stoffbericht 4).

Aerober Abbau ist bei einigen Bodenmikroorganismen beobachtet worden, der jedoch sehr langsam abläuft (40-90% Abbau nach 10-35 Tagen). Der Abbau beginnt mit der Hydrolyse zum Monoester, der dann zur Phthalsäure konvertiert wird. Anschließend erfolgt der Abbau über die Ringöffnung zu Pyruvat, Succinat und weiter zu CO₂ und H₂O.

Unter anaeroben Bedingungen, wie z.B. in tieferen Bodenschichten, erfolgt kein Abbau. (Environmental Health Criteria 131)

Klärschlamm gilt als eine der wichtigsten Quellen für Phthalate in Ackerböden.

Klärschlammzugabe führt zu einer kurzzeitigen Erhöhung der DEHP-Konzentration im Boden. Der Abbau zu CO₂ wird aber – insbesondere nach Applikation von frischem Klärschlamm – beschleunigt. Ein Teil wird in die Biomasse eingebaut. Diese Prozesse sind aber stark vom verwendeten Klärschlamm, der DEHP-Konzentration und dem Bodentyp abhängig (Fairbanks et al., 1985).

Durch Klärschlammzugabe erhöht sich geringfügig auch die Konzentration in den angebauten Pflanzen. Kirchmann et al. (1991) stellten bei ihren Versuchen mit Gerste aber nur eine Aufnahme von 0,1-0,2% des ursprünglich applizierten DEHP fest.

Die hauptsächliche Belastung von Mensch und Tier erfolgt über die Aufnahme von kontaminierter Nahrung sowie durch Bodenaufnahme.

Für eine reale Einschätzung des Gefährdungspotentials fehlen immer noch Kenntnisse, insbesondere über das Vorkommen, ihre Anreicherung, Mobilität und Abbau. Akkumulationen im Warmblüterorganismus sind nicht bekannt. Die akute Toxizität ist gering: LD₅₀(Ratte) 31-34 g/kg. Eine Mutagenität kann bei Überschreitung der physiologischen Regulationssysteme eintreten, ebenso ein karzinogener Effekt. Bei den praktisch auftretenden Umweltkonzentrationen wird diesbezüglich eine Gefahr verneint. (Dechema, 1995)

5. Transfer Boden – Pflanze

Die meisten Publikationen berichten über Fate, Mobilität und Abbau von Phthalaten in aquatischen Systemen, nur wenige über das Verhalten in terrestrischen Systemen, insbesondere in Boden und Pflanzen. Nachdem Phthalate im kommunalen Klärschlamm nachgewiesen wurden, der oft als Dünger in der Land- und Forstwirtschaft eingesetzt wird, und der Eintrag in den Boden über die Deposition aus der Luft stattfindet, sind Informationen über die Mobilität, Konversion und Abbau ebenso von Bedeutung wie die Aufnahme in die Pflanze. Die meisten Untersuchungen berichten über Phthalate als Summenparameter oder behandeln Phthalsäure als erstes Abbauprodukt.

Anhand von physikalisch-chemischen Parametern wurde von **Wild and Jones (1992)** die Bedeutung der einzelnen Transferwege für einige Phthalate abgeschätzt. Hierbei wurde für DEHP die Fixierung an der Wurzeloberfläche als hoch, die Aufnahme in die Wurzel als niedrig und die Aufnahme durch die Blätter als nicht möglich eingestuft. Letzteres wurde durch experimentelle Funde jedoch nicht bestätigt.

So zeigten **Schmitzer, Scheunert und Korte (1988)** in einer geschlossenen Glasapparatur (Schroll und Scheunert, 1992) in einem 7-Tage-Versuch unter „worst-case“ Bedingungen mit ¹⁴C-DEHP und jungen Gerstepflanzen, dass die Aufnahme über die Luft weit mehr als die Hälfte der Gesamtaufnahme darstellt.

Bei Untersuchungen von **Kördel und Müller (1992)** mit Mais in Aerosolkammern konnte DEHP nur in den Hüllblättern, nicht aber in den eingeschlossenen Maiskolben nachgewiesen werden.

Kerler und Schönherr (1988) berichteten über die pflanzliche Kutikula als Anreicherungsorgan für luftgetragene lipophile Schadstoffe. Bei der Verteilung von Umweltchemikalien zwischen wässriger Phase und Kutikula wurde eine positive Korrelation der Aufnahme in die Kutikula mit den n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten festgestellt.

Der pflanzliche Metabolismus ist ebenfalls ein Kriterium zur Bewertung des Transferpfades Boden-Pflanze. Wenn ein Schadstoff von der Pflanze aufgenommen wird, dort aber durch Metabolismus zu unbedenklichen Stoffen abgebaut bzw. zu Naturstoffen assimiliert wird, ist das Gefährdungspotential entsprechend niedriger (**Scheunert, 1995**). Phthalate, die in das Innere von Zellen gelangen, können durch dort vorhandene Enzyme zum Monoester, β -D-Glucosylkonjugaten und anderen nicht indentifizierten Metaboliten abgebaut werden (**Krell und Sandermann, 1986**). Dies gilt nicht, wenn die Phthalate aus der Luft aufgenommen werden und in der Kutikula akkumuliert werden, weil die zum Abbau erforderlichen Enzyme dort nicht vorhanden sind (Krell und Sandermann, 1985). Für die nicht extrahierbaren, an Pflanzenmatrix gebundenen Rückstände muss die Frage ihrer Bioverfügbarkeit im Tier bzw. im menschlichen Organismus geprüft werden.

6. Informationen zur Berechnung von Transferkoeffizienten für den Pfad Boden – Pflanze

Im folgenden werden die verschiedenen zur Verfügung stehenden Informationen zur Berechnung von Transferkoeffizienten vorgestellt und kurz erläutert. In der anschließenden Tabelle im Anhang sind die relevanten Daten, einschließlich der Boden-Kennwerte (falls vorhanden), zusammengefaßt.

In 1981 wurden von **Kloskowski, Scheunert, Klein und Korte (1981)** erste Exsikator-Versuche durchgeführt, bei denen jedoch aufgrund fehlender Abdeckung von den Vergleichsbodenausschnitten nicht – wie in späteren Versuchen – eine Unterscheidung zwischen der Aufnahme durch oberirdische und unterirdische Pflanzenteile gemacht wurde. Die Autoren bestimmten in einem geschlossenen Laborsystem mit 2 ppm ^{14}C -DEHP in einem humosen Sandboden mit Gerste den Transferfaktor zu 1,1 bezogen auf das Pflanzen-Frischgewicht und Boden-Trockengewicht.

In Lysimeter-Langzeitversuchen unter Freilandbedingungen untersuchten **Schmitzer, Scheunert und Korte (1988)** die Aufnahme von ^{14}C -DEHP. In der ersten Vegetationsperiode wurden Kartoffeln, in der zweiten Vegetationsperiode Gerste angebaut. In den Kartoffeln, und zwar nur in den Schalen, wurden 0,11% der applizierten Radioaktivität, in der Gerste nur 0,005% gefunden. Das Ausgangsprodukt konnte nicht nachgewiesen werden.

Im ersten Jahr lag im Boden der größte Teil der Radioaktivität in extrahierbarer Form vor, während sie in den Pflanzen meist aus nicht extrahierbaren, d.h. an pflanzliche Matrix festgebundene Rückständen bestand. Die Rückstände waren im Kraut höher als in den Kartoffeln. Die höchste ^{14}C -Konzentration fand sich in den Stolonen und Feinwurzeln. Auch in der Gerste fand sich der größte Teil der Radioaktivität in den Wurzeln. In den Körnern wurde zwar kein intaktes ^{14}C -DEHP nachgewiesen, aber der Anteil an extrahierbarer Radioaktivität betrug in den Körnern 0,003%.

Versuche in einem geschlossenen Laborsystem bestätigten die Freilandergebnisse. Schmitzer et al. bestimmten den Bioakkumulationsfaktor für die durch die Wurzeln aufgenommene Radioaktivität, d.h. die Konzentration der Gesamtradioaktivität in den Pflanzen, die durch die Wurzeln aufgenommen wurde, geteilt durch die Konzentration des behandelten Bodens mit 0,10 im Experiment mit der höheren Ausgangskonzentration (3,33 mg/kg TS) und 0,23 mit der niedrigeren Konzentration (1 mg/kg TS).

Klärschlamm gilt als eine der wichtigsten Quellen für Phthalate in Ackerböden.

Overcash et al. (1986), zitiert in Markard, (1988) untersuchten in Gefäßversuchen mit Klärschlamm Böden die pflanzliche Aufnahme u.a. von DEHP bei Bodenkonzentrationen von 0,44 mg/kg TS, 4,4 mg/kg TS und 44 mg/kg TS. Von den untersuchten Pflanzenarten (im Zitat leider keine weiteren Angaben), darunter keine Wurzelgemüse, zeigten Graspflanzen die höchsten Anreicherungsraten. Pflanzenkonzentrationen $> 0,1$ mg/kg TS wurden lediglich bei DEHP-Konzentrationen von 4,4 mg/kg TS im Boden für Gras nachgewiesen. Bei anderen Pflanzenarten wurden diese Konzentrationen erst bei einer Bodenbelastung von 44 mg/kg TS erreicht.

Aranda, O'Connor und Eiceman (1989) prüften die Aufnahme von ^{14}C -DEHP und seiner Umwandlungsprodukte in Kopfsalat, Karotten, Paprika und Rohrschwengel. ^{14}C -DEHP wurde in luftgetrockneten Klärschlamm eingearbeitet. Dieser wurde mit einem gedüngten Lehm-boden vermischt, so dass die Klärschlammkonzentration der ein- bis dreifachen üblichen Konzentration entsprach. Die Pflanzen wurden in diesem Substrat in einem Gewächshaus in Blumentöpfen (15 cm Durchmesser) gezogen.

Unverändertes DEHP konnte in keiner Pflanzenart nachgewiesen werden. Radioaktivmarkierte Umwandlungsprodukte wurden jedoch in allen Pflanzen gefunden. In den Wurzeln der Karotten wurde weniger Radioaktivität gefunden, als in den oberirdischen Pflanzenteilen. Paprikafrüchte enthielten nur die Hälfte der Radioaktivität der Pflanze. Ein Einfluss der Klärschlammkonzentration konnte nicht festgestellt werden.

Die Autoren bestimmten trotzdem den Transferfaktor als Verhältnis der Gesamt-Radioaktivität in der Pflanze zur Radioaktivität im Boden (zum einen bezüglich der Ausgangsradioaktivität, zum anderen bzgl. der verbliebenen Radioaktivität im Boden). Die Transferfaktoren lagen zwischen 0,1 und 0,3. Die Einzelergebnisse sowie die Boden- und Klärschlammkenn-daten sind in der Tabelle im Anhang zusammengefasst.

Kirchmann und Tengsved (1991) untersuchten den Einfluss von Dünger auf die Aufnahme verschiedener Umweltkontaminanten aus Böden. In einer Feldstudie wurde Stickstoffdünger,

Schweinegülle und Klärschlamm auf Ackerboden aufgetragen und Gerste gesät. DEHP konnte nur im aufgetragenen Klärschlamm (116 mg/kg), nicht aber in der Gülle und im unbehandelten Boden nachgewiesen werden. Nach der Ernte zeigten die Körner, die auf dem mit Klärschlamm gedüngten Boden wuchsen, eine Aufnahme von 0,1-0,2% der applizierten DEHP Menge. Aber auch in den Körnern aus den mit Stickstoffdünger und Gülle behandelten Feldern wurde DEHP nachgewiesen, was für eine Aufnahme aus der Atmosphäre spricht.

Auch die Freilandversuche, die von **Kördel und Müller (1987, 1992, 1993)** durchgeführt wurden, zeigen, dass DEHP nicht oder nur in unbedeutenden Mengen aus dem Boden aufgenommen wird. Sie untersuchten die Phthalat-Konzentrationen in Böden und Pflanzen an drei Standorten in der Nähe eines Phthalat-emittierenden Betriebs und verglichen sie mit den Konzentrationen in einem unbelasteten Gebiet. Des weiteren untersuchten sie den Einfluss von Klärschlamm auf die Phthalat-Aufnahme. Auf den Feldern wurde überwiegend Mais, aber auch Hafer und Kartoffeln angebaut.

Die DEHP-Gehalte der Böden in Emittentennähe waren vergleichbar und nur gering gegenüber dem unbelasteten Kontrollstandort erhöht.

Drei Monate nach der Klärschlammdüngung war in den noch geschlossenen Maiskolben kein DEHP nachweisbar. Die Blattproben waren nur wenig belastet. Nach einem weiteren Monat wurde in fast allen Proben – in den Blättern und in den offenen Kolben – Phthalate gefunden. Auch die Kontrollpflanzen (auf Beeten ohne Klärschlammdüngung) wiesen Kontaminationen auf. Dies alles spricht für einen Eintrag über den Luftpfad.

Die Versuche mit Kartoffeln ergaben vergleichbare Ergebnisse: die untersuchten Knollen waren unbelastet, während in den Blättern (auch der Kontrollpflanzen) Phthalate nachweisbar waren. Dies zeigt, dass unter Freilandbedingungen die Kontamination über den Luftpfad dominiert.

ANHANG

Daten zur Berechnung des Transferquotienten Boden/Pflanze

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	Ton: 33,6% Sand: 32,4% Schluff: 27,4% Grobmaterial: 6,6% Corg: 3,15% pH: 6,4	Gerste	1 mg/kg TG		0,23 (Wurzel + Sproß)		Bezogen auf ¹⁴ C; 8,2 CO ₂ ; über 50% ¹⁴ C- Aufnahme über die Blätter	Schmitzer, Scheunert, Korte (1988)
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	Ton: 33,6% Sand: 32,4% Schluff: 27,4% Grobmaterial: 6,6% Corg: 3,15% pH: 6,4	Gerste	3,3 mg/kg TG		0,10 (Wurzel + Sproß)		Bezogen auf ¹⁴ C; 8,2% CO ₂ ; über 50% ¹⁴ C- Aufnahme über die Blätter	Schmitzer, Scheunert, Korte (1988)
Freilandversuch mit Kleinlysimetern (60 x 60 x 60 cm)	Ton: 13,3% Sand: 52,2% Schluff: 34,5% Corg: 0,3% pH: 6,8	1. Vegetationsperiode: Kartoffeln (Juliver) 2. Vegetationsperiode: Gerste	1 mg/kg TG		1. Vegetationsperiode: 0,02 (Wurzel + Sproß) 2. Vegetationsperiode: 0,003 (Wurzel und Sproß)		Bezogen auf ¹⁴ C: 0,51% im Sickerwasser, 92,5% in Atmosphäre (keine Identifizierung), 1,7% NER i. Boden	Schmitzer, Scheunert, Korte (1988)
Exsikkator-Versuch,	Partikelgrößenverteilung: <0,002 mm: 6,8%, 0,002-0,02 mm: 9,6%, 0,02-0,2 mm: 30,1%, >0,2 mm: 53, 5% Corg: 2,89%% pH: 6,9	Sommergerste (Carina)	2 mg/kg		1,1 (Boden luftgetrocknet)		Bezogen auf ¹⁴ C; 1,9% CO ₂	Kloskowski, Scheunert, Klein, Korte (1981)
Gefäßversuche	keine Angaben	Graspflanzen	4,4 mg/kg TG			0,03-0,06		Overcash et al. (1986) in: Markard (1988)

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Gewächshaus	Glendale Clay, Ton: 57% Corg: 0,97% pH: 7,6 auf 6,25 mm gesiebt Klärschlamm (luftgetrocknet, bestrahlt) auf 2 mm gesiebt, 34 Mg/ha (entspr. landwirtsch. Konz.) N _{ges} : 340 kg/ha	Rohrschwingel	2,57 mg/kg 7,15 mg/kg 14,07 mg/kg TG	n.n. n.n. n.n.		0,30 0,15 0,27	Bezogen auf ¹⁴ C; kein intaktes DEHP in Pflanze nachgewiesen; Transferfaktor bzgl. Bodenausgangs- konzentration	Aranda, O'Connor, Eiceman (1989)
Gewächshaus	Glendale Clay, Ton: 57% Corg: 0,97% pH: 7,6 auf 6,25 mm gesiebt Klärschlamm (luftgetrocknet, bestrahlt) auf 2 mm gesiebt, 34 Mg/ha (entspr. landwirtsch. Konz.) N _{ges} : 340 kg/ha	Karotte (Nantes Scarlett)	2,57 mg/kg 7,15 mg/kg 14,07 mg/kg TG	n.n. n.n. n.n.		0,15 (Wurzel) 0,30 (Sproß) 0,12 (Wurzel) 0,16 (Sproß) 0,15 (Wurzel) 0,35 (Sproß)	Bezogen auf ¹⁴ C; kein intaktes DEHP in Pflanze nachgewiesen; Transferfaktor bzgl. Bodenausgangs- konzentration	Aranda, O'Connor, Eiceman (1989)

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Gewächshaus	Glendale Clay, Ton: 57% Corg: 0,97% pH: 7,6 auf 6,25 mm gesiebt Klärschlamm (luftgetrocknet, bestrahlt) auf 2 mm gesiebt, 34 Mg/ha (entspr. landwirtsch. Konz.) N _{ges} : 340 kg/ha	Paprika (Anaheim)	2,57 mg/kg 7,15 mg/kg 14,07 mg/kg TG	n.n. n.n. n.n.		0,07 (Frucht) 0,14 (Pflanze) 0,06 (Frucht) 0,10 (Pflanze) 0,09 (Frucht) 0,15 (Pflanze)	Bezogen auf ¹⁴ C; kein intaktes DEHP in Pflanze nachgewiesen; Transferfaktor bzgl. Bodenausgangs- konzentration	Aranda, O'Connor, Eiceman (1989)
Gewächshaus	Glendale Clay, Ton: 57% Corg: 0,97% pH: 7,6 auf 6,25 mm gesiebt Klärschlamm (luftgetrocknet, bestrahlt) auf 2 mm gesiebt, 34 Mg/ha (entspr. landwirtsch. Konz.) N _{ges} : 340 kg/ha	Kopfsalat (Waldmann's Green Zero)	2,57 mg/kg 7,15 mg/kg 14,07 mg/kg TG	n.n. n.n. n.n.	0,03 (A) 0,04 (E) 0,02 (A) 0,03 (E) 0,03 (A) 0,03 (E) A: bzgl. Anfangskonz. (¹⁴ C) im Boden E: bzgl. Endkonz. (¹⁴ C) im Boden		Bezogen auf ¹⁴ C; kein intaktes DEHP in Pflanze nachgewiesen; BKF bzgl. Pflanzen- FG	Aranda, O'Connor, Eiceman (1989)

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Gewächshaus	Glendale Clay, Ton: 57% Corg: 0,97% pH: 7,6 auf 6,25 mm gesiebt Klärschlamm (luftgetrocknet, bestrahlt) auf 2 mm gesiebt, 34 Mg/ha (entspr. landwirtsch. Konz.) N _{ges} : 340 kg/ha	Kopfsalat (Waldmann's Green Zero)	2,57 mg/kg 7,15 mg/kg 14,07 mg/kg TG	n.n. n.n. n.n.		0,53 (A) 0,64 (E) 0,39 (A) 0,47 (E) 0,39 (A) 0,47 (E) A: bzgl. Anfangskonz. (¹⁴ C) im Boden E: bzgl. Endkonz. (¹⁴ C) im Boden	Bezogen auf ¹⁴ C; kein intaktes DEHP in Pflanze nachgewiesen; BKF bzgl. Pflanzen- TG	Aranda, O'Connor, Eiceman (1989)
Freilandversuch	Ton: 32% Schluff: 58% Sand: 10% C _{org} : 5% pH: 7,3 1. Versuch: Stickstoffdünger (120 kg N/ha)	Gerste	n.n.	110 µg/kg			Vergleich von Stickstoffdünger, Gülle, Klärschlamm; Einfluss durch Eintrag durch die Atmosphäre	Kirchmann, Tengsved, 1991
Freilandversuch	Ton: 32% Schluff: 58% Sand: 10% C _{org} : 5% pH: 7,3 2. Versuch: 5 t Gülle/ha	Gerste	n.n.	89 µg/kg			Vergleich von Stickstoffdünger, Gülle, Klärschlamm; Einfluss durch Eintrag durch die Atmosphäre	Kirchmann, Tengsved, 1991

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freilandversuch	Ton: 32% Schluff: 58% Sand: 10% C _{org} : 5% pH: 7,3 3. Versuch: 5 t Klärschlamm/ha	Gerste	116,0 mg/kg TG	530 µg/kg		0,005	Vergleich von Stickstoffdünger, Gülle, Klärschlamm; Einfluss durch Eintrag durch die Atmosphäre	Kirchmann, Tengsved, 1991

1. Allgemeines

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) sind zwei Stoffgruppen planarer, tricyclischer, aromatischer Ether, von denen eine Vielzahl von Kongeneren (75 Stellungsisomere PCDD, 135 isomere PCDF) existiert. Diese Isomere besitzen vergleichbare physikalische, chemische und biologische Eigenschaften.

PCDDs und PCDFs kommen nicht natürlich in der Umwelt vor und werden nicht absichtlich hergestellt; dennoch sind sie ubiquitär verteilt aufgrund einer Reihe diffuser Eintrittspfade als unbeabsichtigte Reaktionsprodukte:

- chemische Reaktionen bzw. chemische Prozesse
(Bildung von Nebenprodukten z.B. bei der Synthese von Pentachlorphenol, PCB, 2,4,5-T) bei mehreren hundert Grad Celsius
- Verbrennungsprozesse bzw. thermische Prozesse
(belastete Abgase und feste Rückstände),
- biochemische (bzw. chemische) Transformation von Vorläuferverbindungen bei niederen Temperaturen.

Es kommen dabei jeweils zwei grundsätzlich unterschiedliche Mechanismen in Betracht: die Entstehung aus chlororganischen Vorläuferverbindungen (Prädioxine, Präfurane) und die de novo-Synthese aus organischem Kohlenstoff und anorganischem Chlor, evtl. unter katalytischer Wirkung von Metallen bzw. Metallverbindungen. (Hagemaiyer et al., 1995)

2. Stoffeigenschaften

Folgende Tabelle gibt in der Übersicht einige Stoffeigenschaften wieder:

Stoffname	Cas-Nr.	Summenformel	Molare	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck [hPa] bei 25 °C
2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-1,4-dioxin	1746-01-6	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	321,96	305	>700	2,3x10 ⁻⁶
1,2,3,7,8-Pentachlor-dibenzo-p-dioxin	40321-76-4	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	356,42	240	464	0,58x10 ⁻⁹
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzo-1,4-dioxin	57653-85-7	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	390,86	285-286	k.A.	k.A.
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzo-p-dioxin	35822-46-9	C ₁₂ H-Cl ₇ O ₂	425,3	264	507	7,5x10 ⁻¹²
1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlordibenzo-p-dioxin	3268-87-9	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	459,74	k.A.	k.A.	k.A.
2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	51207-31-9	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	306,0	228	438	0,02x10 ⁻⁶
1,2,3,7,8-Pentachlor-dibenzofuran	57117-41-6	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	340,42	227	465	4,8x10 ⁻⁹
1,2,6,7,8-Hexachlor-dibenzofuran	57117-44-9	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	374,9	222	488	0,29x10 ⁻⁹
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	67562-39-4	C ₁₂ H-Cl ₇ O	409,31	237	507	0,047x10 ⁻⁹

Dioxine und Furane sind bei RT fest. In Wasser sind sie sehr schwer löslich; Schätzwert für 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran: 0,2 µg/l. Verteilungskoeffizienten für 2,3,7,8-TCDD: n-Ok-tanol/Wasser ca. $1,4 \times 10^7$, Boden/Wasser K_{oc} ca. 10^6 . PCDD sind weitgehend inert gegen Säuren, Basen, oxidative und reduktive Prozesse. Bei hohen Temperaturen sind sie stabil, erst bei Temperaturen über 1000°C können sie vollständig verbrannt werden.

Konzentrationen in Umweltmedien und Nahrungsmitteln werden meist in Toxizitätsäqui-valenten (TE) ausgedrückt. In der Regel weisen auch deutsche Untersuchungsergebnisse der jüngeren Zeit den TE-Wert sowohl als I-TE als auch als BGA-TEQ (ein nach Faktoren des Bundesgesundheitsamtes berechneter TE-Wert), so dass hier alle Werte, soweit nicht anders vermerkt, in den international gebräuchlichen I-TE angegeben werden können.

3. Verteilung und Verhalten in der Umwelt

Die Hauptbelastungswege von Mensch und Umwelt erfolgen großflächig über die Luft (nasse und trockene Deposition), in Form von partikulärer Deposition bzw. Gasphasendeposition. Zu berücksichtigen ist sowohl die direkte Abscheidung von PCDD/F aus der Luft auf offenen Bodenflächen als auch die indirekte Abscheidung nach Impaktion auf Akzeptoren (z.B. Streu-/Laubfall bei Nadel-/Laubbäumen) und deren Eintrag oder Einbringung in und auf Böden (z.B. Smith and Jones, 2000; Welsch-Pausch und McLachlan, 1998; Dechema, 1995).

Die Verteilung der PCDD/F zwischen Gasphase und Staub hängt einerseits von den Kongeneren ab (tendenziell Anstieg des Gasphasenanteils mit sinkendem Chlorierungsgrad), andererseits variiert sie jahreszeitlich und je nach Staubanteil und Partikelgrößenverteilung (Horstmann et al., 1997; Safe et al., 1992; Kaupp et al., 1994; Lohmann und Jones, 1998; Müller et al., 2001; und andere)

Untersuchungen von Eitzer und Hites (in Hagenmaier et al.(1995), Zitat) haben gezeigt, dass PCDD/F-Verteilung und auch PCDD/F-Konzentration sich auf dem Weg von der Emissionsquelle zur Immisionsmeßstelle signifikant verändern:

- Von der Großstadt zum industriefernen Standort nimmt die PCDD/F-Konzentration um mehr als das Zehnfache ab.
- In der selben Richtung nimmt der relative Anteil nieder chlorierter PCDD/PCDF in der Gasphase gegenüber den partikelgebundenen zu. Hierdurch nimmt vor allem der relative Anteil an PCDD gegenüber PCDF in den Partikeln zu.
- Durch Regen wird selektiv der partikuläre Anteil ausgewaschen. Dies führt zu einer Diskriminierung niederchlorierter PCDD/F. Der Regenniederschlag ist darüber hinaus durch PCDD dominiert.
- In wässriger Phase (Regen) werden durch Lösungsvorgänge die niederchlorierten PCDF erneut diskriminiert. Dies führt zu einer weiteren Anreicherung von PCDD im Partikel-anteil des Regenniederschlags.

Lokal können andere Eintragspfade dominieren, wie z.B. die Ablagerung PCDD/F-haltiger Abfallstoffe, Komposte, Sedimente in Überschwemmungszonen und lokale Emissionsquellen.

Im Wasser liegen PCDD/F, falls sie überhaupt in Wasserwegen vorhanden sind, entsprechend ihrer Wasserlöslichkeit und ihres Sorptionskoeffizienten im Sediment oder an suspendierte Partikel gebunden vor.

Das Verhalten der PCDD/F im Boden ist durch eine sehr hohe Persistenz und sehr geringe Mobilität gekennzeichnet. Der Photoabbau ist nur gering und ein weiterer abiotischer Abbau wurde nicht beobachtet. Eine Verlagerung dieser Verbindungen im ungestörten Boden, d.h. im System Matrix – Bodenluft – Bodenwasser, ist sehr gering, wobei eine Differenzierung hinsichtlich des Verhaltens einzelner Kongenere und spezieller Böden möglich ist. (Müller-Wegener 1995)

Die Halbwertszeit hochchlorierter Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane in Böden wird mit Zeitintervallen zwischen 3 Monaten und über 10 Jahre geschätzt (Fortnagel, 1995; Environmental Health Criteria 88). Diese langen Halbwertszeiten weisen darauf hin, dass eine Mineralisierung durch Mikroorganismen nicht existiert bzw. sehr ineffizient ist. Abiotischer Abbau von Dioxinen findet nur in Form einer Photolyse statt. Hinweise auf andere Mechanismen des Abbaus liegen nicht vor. Ein Photoabbau kann allerdings nur an der Oberfläche des Bodens ablaufen. (Fortnagel, 1995; Müller-Wegener, 1995)

4. Bedeutung der verschiedenen Expositionspfade

Neben einer direkten Exposition durch Inhalation kontaminierter Luft und oraler Aufnahme von Boden ist der wesentliche menschliche Aufnahmepfad die Nahrungsaufnahme (ca. 95%). Aufgrund der lipophilen Eigenschaften von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen sowie ihres hohen Bioakkumulationsvermögens sind fetthaltige Lebensmittel, speziell tierischer Herkunft, von besonderem Interesse. Während pflanzliche Lebensmittel, mit Ausnahme einzelner Proben aus hochkontaminierten Gebieten, normalerweise nur geringe PCDD/F-Gehalte im Bereich der Nachweisgrenze aufweisen, zeigten alle bisher untersuchten Lebensmittel tierischen Ursprungs ganz typische Kongenerenmuster, wobei die vorherrschenden Kongeneren jeweils 2,3,7,8-Chlorsubstitution aufweisen (Fürst, 1995)

Gemüse wird durch trockene und nasse Deposition kontaminiert, während Tiere der Belastung durch kontaminiertes Futter ausgesetzt sind. (Environmental Health Criteria 88)

4.1. Belastung des Bodens

Im Dechema Expertengespräch wurde der Kenntnisstand über die Belastung der Böden mit PCDD/F wie folgt zusammengefasst (Dechema (1995), Zitat): Rasteruntersuchungen ergaben ein Gefälle der Bodengehalte an PCDD/F in der Reihung

ländliche Bereiche < Ballungsrandgebiete < städtische und industrielle Ballungsgebiete.

Wegen der Bedeutung des Auskämmeffektes findet man darüber hinaus i.d.R. deutlich

erhöhte Gehalte in der Streuauflage und im humosen Oberboden von Waldgebieten gegenüber Böden in offenen Landschaften.

Messungen der PCDD/F-Bodengehalte und –Bodenprofile an 17 Meßstellen in Deutschland außerhalb industrieller und städtischer Ballungsräume ergaben folgende Hintergrundwerte:

- Waldböden:
In der Streuauflage und obersten Bodenschicht (L- und O_f Horizont, 2 + 2 cm)
6,4 – 104 ng BGA-TE/kg TS (bzw. 5,4 – 112 ng I-TE/kg TS),
in den darunter liegenden Horizonten starker Abfall
- Grasland:
In den obersten beiden Horizonten (Ah11 und Ah 12, 2 + 7 cm)
0,5 – 3,9 ng BGA-TE/kg TS (bzw. 0,4 – 4,8 ng I-TE/kg TS)
- Ackerland:
Im obersten Pflughorizont (EAp1, 18 cm)
0,4 – 3,4 ng BGA-TE/kg TS (bzw. 0,3 – 307 ng I-TE/kg TS),
deutlicher Abfall im zweiten Pflughorizont EAp2

5. Transfer Boden-Pflanze

Aufgrund ihrer Hydrophobie und ihrer hohen Affinität zu organischer Substanz gelten Dioxine als nur sehr gering pflanzenverfügbar. Alle PCDD/F-Kongenere im Boden sind schwer flüchtig. Tendenziell sind niederchlorierte PCDD leichter flüchtig als hochchlorierte und PCDF tendenziell leichter flüchtig als PCDD. Dieser Effekt und der Einfluss des photochemischen Abbaus liefert auch eine Erklärung für das unterschiedliche Kongenerenmuster in Boden und Luft. Bei Waldböden besteht eine gute Übereinstimmung der Kongenerenverteilung zwischen Luft (Gas- und Partikelphase) und dem Boden (Auskämmeffekte bzgl. der partikulären und gasförmigen PCDD/F).

Bei „normalen“ Gehalten an PCDD/F im Boden spielt die Ausgasung keine Rolle: die Konzentrationen liegen in der Nähe des Verteilungsgleichgewichtes zwischen Boden und Luft, so dass es zu keiner Netto-Ausgasung an PCDD/F kommt. Unter Freilandbedingungen wirkt sich daher die Ausgasung an PCDD/F nicht erkennbar (gegenüber dem Einfluss der atmosphärischen Deposition) auf den Dioxingehalt von Pflanzen aus (DECHEMA 1995). Dies wurde für 2,3,7,8-TCDD durch dynamische Stoffaustauschmodelle bestätigt. (**Ferrari-Bravo, Zocchi, Girolamo und Cocucci., 1981**). Freilandversuche in den USA mit TCDD in der oberflächennahen Bodenschicht zeigten bei Versuchszeiten zwischen über 1 und 10 Jahren keine oder nur sehr geringe Konzentrationsabnahme und Ausbreitung der TCDD im Boden (Young et al., 1975; **Young, 1983**, zitiert in EHC 88).

Die direkte PCDD/F Aufnahme über die Pflanzenwurzeln ist in der Regel gering bis sehr gering.

Isensee und Jones (1971) untersuchten die Aufnahme von DCDD und TCDD aus Boden bei Hafer und Sojabohne. Beide Pflanzenarten wiesen eine Dioxin-Translokation von nur 0,15% der jeweiligen Dioxin-Bodenkonzentration auf. In Bohnensamen und Haferkörnern war kein

TCDD nachweisbar. Die Autoren schlossen daraus, dass eine TCDD-Akkumulation durch Pflanzenaufnahme sehr unwahrscheinlich ist.

Cocucci, Digerolamo, Verderio, Cavallaio, Colli, Invernizzi, und Lucani (1979)

untersuchten Boden- und Pflanzenproben aus Seveso, Italien. Proben von Kirschen, Feigen, Birnen, Aprikosen und Pfirsichen wiesen geringe TCDD-Gehalte auf, es zeigte sich keine Akkumulation gegen über den Bodenkonzentrationen. Die höchsten Konzentrationen fanden sich in den Zweigen und nahmen über die Rinde und die Blätter ab, die geringsten Konzentrationen fanden sich in den Früchten. Die Autoren folgerten aus diesen Ergebnissen, dass Pflanzen die Fähigkeit besitzen, TCDD über die Wurzeln aufzunehmen und in den Spross zu verlagern. Die geringen TCDD-Konzentrationen in Früchten und Blättern im Vergleich zu den Zweigen führten sie auf einen photochemischen Abbau zurück. Inwieweit die TCDD-Gehalte tatsächlich durch eine Aufnahme und Verlagerung bedingt sind und nicht durch eine Aufnahme durch die Gasphase oder eine Oberflächenkontamination durch Staubpartikel, wurde nicht geklärt.

Bei Untersuchungen der Gehalte in Möhren, Zwiebeln, Kartoffeln, und Narzissen überschritt keine Konzentration in der Gesamtwurzel die TCDD-Konzentration im Boden. Die Konzentration nahm vom Leitgewebe der Wurzel bis äußeren Wurzelschicht ab. Die einzelnen Ergebnisse sind in der Tabelle im Anhang zusammengefasst.

Aus diesen Beobachtungen leiteten die Autoren eine TCDD-Verlagerung in den Sproß im Transpirationsstrom ab sowie nachfolgende Verluste durch photochemischen Abbau, Transpiration oder Metabolismus in der Pflanze.

Wipf et al. (1982,1983; zitiert in EHC 88) untersuchten von 1976 bis 1979 verschiedene Pflanzenproben aus dem Seveso-Gebiet. Durch ihre Beobachtungen hielten sie eine TCDD-Aufnahme über die Wurzel für unwahrscheinlich.

Young (1983, zitiert in EHC 88) fand bei seinen Untersuchungen in den Pflanzenwurzeln TCDD-Konzentrationen in Höhe der Bodenkonzentrationen. Er interpretierte seine Beobachtungen als Inkorporation kontaminierter Bodenpartikel in die Rhizodermis, geringe Konzentrationen in den Sprosssteilen als Oberflächenkontamination.

Sacchi, Vigano, Fortunati und Cocucci (1986) beobachteten in Pflanzen, die in ^3H -TCDD-kontaminierten Böden kultiviert wurden, mit zunehmendem Pflanzenalter und zunehmender TCDD-Konzentration im Boden steigende TCDD-Gehalte in den Sprossen (siehe Tabelle im Anhang). Eine Kontamination über die Gasphase konnten die Autoren nicht ausschließen. In weiteren, in Nährlösungen durchgeführten Versuchen lagerten sich 90% des zugesetzten ^3H -TCDD an die Oberfläche von Maiswurzeln an. Die Akkumulation in den Sprossen war eng mit der Lichtintensität korreliert. Dies und die Beobachtung, dass die TCDD-Gehalte der Sprosse nicht proportional zur Pflanzenoberfläche ansteigen, sahen die Autoren als Beweis für einen Transport mit dem Transpirationsstrom in den Leitgefäßen.

Im Gegensatz dazu zeigten sich in den Untersuchungen von **Facchetti, Salasso, Fichtner, Erare, Leoni und Vasconi (1986)** keine Zunahmen der TCDD-Konzentrationen in Abhängigkeit vom Pflanzenalter oder der Bodenkontamination. Die Wurzeln der untersuchten Pflanzen wiesen höhere Konzentrationen auf als der Boden. Die Autoren folgern daraus, dass

keine TCDD-Translokation aus den Wurzeln in oberirdische Pflanzenteile erfolgt, sondern eine Kontamination der Sprosse durch Evaporation aus dem Boden.

Auf diese Widersprüchlichkeiten der verschiedenen Studien zur Pflanzenaufnahme von Dioxinen sowie auf die Schwierigkeit, die einzelnen Arbeiten zu vergleichen, wiesen **Kew, Schaum, White und Evans (1981)** schon 1981 hin. Sie sahen die wesentliche Problematik in der unzureichenden Charakterisierung der Versuchsböden, der potentiellen Bioverfügbarkeit dieser Böden, den unterschiedlichen Analysenmethoden und Nachweisgrenzen, den unterschiedlichen Bezugsgrößen (wie z.B. Frisch- und Trockengewicht), mangelnde Informationen über das Alter der Versuchspflanzen sowie die unterschiedliche Inkubationszeit der PCDD-kontaminierten Böden.

Hülster und Marschner (1995 und 1993) beschreiben, wie eine Abdeckung des Versuchsbodens, z.B. bei Kopfsalat und Kartoffelkraut, zu einer effektiven Verringerung einer Kontamination der Sprosse mit belasteten Bodenpartikeln führt. Bei Bodenbelastungen bis 7000 ng TE/kg zeigen sich keine Korrelationen zwischen Boden- und Sprossbelastung. Auf hochbelasteten Böden ist Oberflächenkontamination der wichtigste Belastungspfad. Bei Vermeidung von Oberflächenkontamination sowie auf geringbelasteten Böden ist der atmogene Eintrag der wichtigste Belastungspfad.

Für Möhren- und Kartoffelschalen erkannten sie positive Korrelationen zwischen Boden- und Pflanzenbelastung. In die Schale der im Boden wachsenden Ernteprodukte werden selektiv bestimmte PCDD/F-Kongeneren eingelagert. Die Belastung ist in inneren Teilen wesentlich geringer als in der Schale, wobei die Speicherwurzeln der Möhre höhere Belastungen aufweisen als Kartoffelknollen. Durch Schälen wird der PCDD/F-Gehalt gesenkt. Die Autoren bestimmten Transferfaktoren zwischen 0,1 und 7,6 E-6 (bzgl. Trockengewichte) aus hoch kontaminierten Böden (bis 7000 ng TE/kg TS).

Bei Versuchen mit Zucchini- und Kürbisfrüchten fanden sie relativ hohe PCDD/F-Belastungen; die Transferfaktoren Boden-Pflanze erreichten Werte bis zu 0,2. Gurken, die ebenfalls zu den Cucurbitaceen gehören, zeigten allerdings keinen erhöhten PCDD/F-Transfer (**Hülster, Müller, Marschner 1994**).

In den Tabellen im Anhang sind die wichtigsten Ergebnisse von Hülster und Marschner aufgelistet.

Müller, Hülster, Pöpke, Ball und Marschner (1993) stellten bei Freilanduntersuchungen an Apfel- und Birnbäumen, die in kontaminiertem Boden von Rheinfeldern wuchsen keine Korrelation zwischen dem PCDD/PCDF-Gehalt des Bodens und dem Gehalt in den Früchten fest. Der vier- bis achtfach höhere Gehalt in den Schalen der Früchte im Verhältnis zum Fruchtfleisch weist auf eine Kontamination über den Luftweg hin.

1994 veröffentlichte die gleiche Arbeitsgruppe (**Müller, Hülster, Pöpke, Ball und Marschner (1994)**) Untersuchungen mit Möhren, Salat und Erbsen (siehe Tabelle). Der PCDD/F-Gehalt im Boden variierte hier zwischen 5 ng I-TE/kg im Kontrollfeld und 56 ng I-TE/kg im kontaminierten Feld. In den Möhren fand sich auf dem kontaminierten Versuchsfeld eine dreifach höhere Dioxinkonzentration als in denen des Kontrollfeldes aufgrund der zehnfach höheren Schadstoffkonzentration in den Schalen der Möhren. Die PCDD/F-

Konzentrationen in Salat und Erbsen waren bedeutend geringer und es wurden keine Unterschiede zwischen Kontrollfeld und kontaminiertem Feld festgestellt.

Schroll und Scheunert (1993) untersuchten die Aufnahme von ^{14}C -OCDD aus Ackerboden in Möhren in einem geschlossenen Laborsystem, in dem eine Unterscheidung zwischen Aufnahme über die Wurzeln oder über die Blätter möglich war. Die Möhren, die in kontaminiertem Boden aufwuchsen, enthielten Radioaktivität in den Wurzeln (siehe Tabelle im Anhang) und nur ein Zehntel der Aktivität im untersten Teil des Sproß. Es fand keine Verlagerung in die Blätter statt. Kontamination der Blätter erfolgte über den Luftpfad.

Um zwischen den Hauptaufnahmepfaden Boden/Wurzel und Luft/Blatt zu unterscheiden, bestimmten **Prinz, Krause und Rademacher (1991)** verschiedene Transferfaktoren für Kartoffeln, Möhren, Salat und Zuckerrübe, die in der Nähe eines Emittenten angebaut wurden. Aus den umfangreichen Untersuchungen schlossen auch sie, dass für Blattgemüse, wie Mangold, Endivien und Blattsalat, die Aufnahme über den Luftweg der wesentliche Aufnahmepfad ist. Nur diese Pflanzen zeigten Transferfaktoren über 0,1. Für den Transferfaktor Boden/Pflanze isoliert betrachtet ergeben sich Werte um bzw. unter 0,1.

In Nährlösungsversuchen mit Mais und Sojabohne untersuchten **McCrary, McFarlane und Gander (1990)** die 2,3,7,8-TCDD-Aufnahme über die Wurzeln und den Transport im Transpirationsstrom. 70% des angebotenen TCDD wurde an die Wurzeln sorbiert. Eine Verlagerung in den Sproß konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die Belastung der Sprosse ließ sich auf eine Verflüchtigung von TCDD aus der Nährlösung zurückführen.

Marschner (1991) untersuchten in Feld- und Gefäßversuchen den Transfer von Dioxinen aus Böden in Nahrungs- und Futterpflanzen unter Berücksichtigung der Oberflächenkontamination sowie dem Einfluss der Bodenfaktoren und Pflanzenarten. Bis zu einer PCDD/F-Konzentration von 6828 ng TE/kg im Boden war keine Korrelation zwischen Boden- und Pflanzengehalt zu erkennen. Erst ein Anstieg der Bodengehalte auf 13100 ng TE/kg führte zu einem deutlichen Anstieg der Pflanzengehalte. Auch sie stellten fest, dass die Transferfaktoren mit zunehmender PCDD/F-Bodenbelastung abnehmen.

Von den untersuchten Pflanzenarten und -teilen war Heu mit Abstand am höchsten belastet, bei den anderen Proben nahm die Belastung in der Reihe ungeschälte Kartoffeln (Schadstoffe in der Schale), Kopfsalat und Kartoffelkraut ab. Einige Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Krause, Prinz und Rademacher (1995) berichteten zusammenfassend über die Ergebnisse verschiedener nordrhein-westfälischer Untersuchungsprogramme. Für Gartengemüse wurden je nach Gemüseart sehr unterschiedliche Transferfaktoren ermittelt. Bei Blattgemüsearten hängt der PCDD/F-Gehalt im Wesentlichen vom Lufteintrag ab, bei Wurzelgemüse ist der Bodengehalt für eine Anreicherung verantwortlich. Die ermittelten Transferfaktoren schwankten zwischen 0,01 und 0,5.

Engwal und Hjelm (2000) Untersuchten den Einfluß der Klärschlammdüngung auf die Aufnahme von PCDD/F in Pflanzen. Erfolgt die Klärschlammdüngung in moderaten Applikationsraten (<17t TG/ha) kommt es zu keiner bemerkenswerten Konzentrationserhöhung in Möhren. Es konnte keine Korrelation zwischen der Applikationsrate von Klärschlammdioxinen und der Dioxinkonzentration in Möhren hergestellt werden. Die Ergebnisse variierten stark mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Böden und Klärschlämme.

PCDD/PCDF

ANHANG I

Daten zur Berechnung von Transferkoeffizienten für den Pfad Boden/Pflanze

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freiland	Boden aus dem Seveso-Gebiet	Möhren aus dem Seveso-Gebiet	5,310 µg/kg FG	2,150 µg/kg FG (Sproß) 4,462 µg/kg FG Wurzel – Inneres 9,203 µg/kg FG Wurzel – Schale	0,405 (Sproß) 0,840 (Wurzel – Inneres) 1,733 (Wurzel – Schale)		Bezogen auf FG Boden und Pflanze; Probenahme nach Seveso-Unfall	Cocucci, Gerolamo, Verderio, Cavallaro, Colli, Gorni, Invernizzi, Luciani, 1979
Freiland	Boden aus dem Seveso-Gebiet	Kartoffeln aus dem Seveso-Gebiet	8,330 µg/kg FG	2,115 µg/kg FG (Sproß) 3,560 µg/kg FG Wurzel – Inneres 1,961 µg/kg FG Wurzel – Schale	0,254 (Sproß) 0,427 (Wurzel – Inneres) 0,235 (Wurzel – Schale)		Bezogen auf FG Boden und Pflanze; Probenahme nach Seveso-Unfall	Cocucci, Gerolamo, Verderio, Cavallaro, Colli, Gorni, Invernizzi, Luciani, 1979
Freiland	Boden aus dem Seveso-Gebiet	Zwiebeln aus dem Seveso-Gebiet	2,680 µg/kg FG	0,835 µg/kg FG (Sproß) 1,798 µg/kg FG (Wurzel – Inneres) 1,763 µg/kg FG (Wurzel – Schale)	0,312 (Sproß) 0,671 (Wurzel – Inneres) 0,658 (Wurzel – Schale)		Bezogen auf FG Boden und Pflanze; Probenahme nach Seveso-Unfall	Cocucci, Gerolamo, Verderio, Cavallaro, Colli, Gorni, Invernizzi, Luciani, 1979
Freiland	Boden aus dem Seveso-Gebiet	Narzissen aus dem Seveso-Gebiet	4,370 µg/kg FG	1,658 µg/kg FG (Sproß) 2,221 µg/kg FG (Wurzel – Inneres) 2,593 µg/kg FG (Wurzel – Schale)	0,386 (Sproß) 0,508 (Wurzel – Inneres) 0,593 (Wurzel – Schale)		Bezogen auf FG Boden und Pflanze; Probenahme nach Seveso-Unfall	Cocucci, Gerolamo, Verderio, Cavallaro, Colli, Gorni, Invernizzi, Luciani, 1979

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Gewächshaus	Sandiger Lehm, auf <2 mm gesiebt, gedüngt, C _{org} : 15% pH: 7	Bohnen (Phaseolus vulgaris)	14 ng/kg 35 ng/kg 70 ng/kg 210 ng/kg 500 ng/kg 1000 ng/kg 2000 ng/kg 3300 ng/kg	0,67 ng/kg FG 0,79 ng/kg FG 1,16 ng/kg FG 1,80 ng/kg FG 6,10 ng/kg FG 12,30 ng/kg FG 18,00 ng/kg FG 28,03 ng/kg FG	0,048 0,023 0,017 0,009 0,120 0,120 0,009 0,008		Bezogen auf ³ H-TCDD, Probenahme nach 77d Kontamination über Luftpfad nicht ausgeschlossen	Sacchi, Viganó, Fortunati, Cocucci, 1986
Gewächshaus	Sandiger Lehm, auf <2 mm gesiebt, gedüngt, C _{org} : 15% pH: 7	Mais	14 ng/kg 35 ng/kg 70 ng/kg 210 ng/kg 500 ng/kg 1000 ng/kg 2000 ng/kg 3300 ng/kg	4,91 ng/kg FG 9,13 ng/kg FG 6,23 ng/kg FG 9,91 ng/kg FG 17,92 ng/kg FG 35,61 ng/kg FG 25,02 ng/kg FG 63,07 ng/kg FG	0,351 0,261 0,089 0,047 0,036 0,036 0,013 0,019		Bezogen auf ³ H-TCDD Probenahme nach 49d Kontamination über Luftpfad nicht ausgeschlossen	Sacchi, Viganó, Fortunati, Cocucci, 1986
Freiland	Boden aus Rheinfelden, in der Nähe eines ehem. Emitenten, lehmiger Sand/ sandiger Lehm, C _{org} <2%	Zucchini	148 ng I-TE/kg	19,28 (Früchte) 22,00 (Blätter) [ng I-TE/kg]		0,130 (Früchte) 0,149 (Blätter)		Hülster, Müller, Marschner, 1994
Freiland	Boden aus Rheinfelden, Kontrollfeld, lehmiger Sand/ sandiger Lehm, C _{org} <2%	Zucchini	0,4 ng I-TE/kg	1,0 (Früchte) 7,3 (Blätter) [ng I-TE/kg]		2,50 (Früchte) 18,25 (Blätter)	unbelastetes Kontrollfeld	Hülster, Müller, Marschner, 1994

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freiland	Boden aus Crailsheim, in der Nähe eines ehem. Emitenten, toniger Lehm, C _{org} : 8,1%	Zucchini	328 ng I-TE/kg	17,20 (Früchte) 27,95 (Blätter) [ng I-TE/kg]		0,052 (Früchte) 0,852 (Blätter)		Hülster, Müller, Marschner, 1994
Freiland	Boden aus Crailsheim, in der Nähe eines ehem. Emitenten, toniger Lehm, C _{org} : 8,1%	Zucchini	2390 ng I-TE/kg	54,90 (Früchte) [ng I-TE/kg]		0,023 (Früchte)		Hülster, Müller, Marschner, 1994
Freiland	Boden aus Rheinfelden, in der Nähe eines ehem. Emitenten, lehmiger Sand/sandiger Lehm, C _{org} <2%	Kürbis	148 ng I-TE/kg	11,80 (Früchte – Schale) 3,25 (Früchte – Innen) 3,60 (Blätter) [ng I-TE/kg]		0,079 (Früchte – Schale) 0,022 (Früchte – Innen) 0,024 (Blätter)		Hülster, Müller, Marschner, 1994
Freiland	Boden aus Rheinfelden, in der Nähe eines ehem. Emitenten, lehmiger Sand/sandiger Lehm, C _{org} <2%	Gurke	148 ng I-TE/kg	2,35 (Früchte – Schale) 0,20 (Früchte – Innen) 2,70 (Blätter) [ng I-TE/kg]		0,016 (Früchte – Schale) 0,001 (Früchte – Innen) 0,018 (Blätter)		Hülster, Müller, Marschner, 1994

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freiland	Boden aus Crailsheim, in der Nähe eines ehem. Emitenten, toniger Lehm, C _{org} : 8,1% Kontrollfeld	Möhren	5 ng I-TE/kg	0,55 (Schale) 0,27 (Kortex) 0,32 (Stele) 0,35 (Gesamt) [ng I-TE/kg TG]	0,013 (Schale) 0,006 (Kortex) 0,007 (Stele) 0,008 (Gesamt)	0,110 (Schale) 0,054 (Kortex) 0,064 (Stele) 0,070 (Gesamt)	Kontrollfeld	Müller, Hülster, Pöpke, Ball, Marschner, 1994
Freiland	Boden aus Crailsheim, in der Nähe eines ehem. Emitenten, toniger Lehm, C _{org} : 8,1%	Möhren	56 ng I-TE/kg	3,08 (Schale) 0,29 (Kortex) 0,40 (Stele) 0,96 (Gesamt) [ng I-TE/kg TG]	0,007 (Schale) 0,001 (Kortex) 0,001 (Stele) 0,002 (Gesamt)	0,055 (Schale) 0,005 (Kortex) 0,007 (Stele) 0,017 (Gesamt)		Müller, Hülster, Pöpke, Ball, Marschner, 1994
Freiland	Boden aus Crailsheim, in der Nähe eines ehem. Emitenten, toniger Lehm, C _{org} : 8,1% Kontrollfeld	Salat	5 ng I-TE/kg	0,13 (äußere Blätter) [ng I-TE/kg TG]	0,0001	0,0023	nur äußere Blätter Kontrollfeld	Müller, Hülster, Pöpke, Ball, Marschner, 1994
Freiland	Boden aus Crailsheim, in der Nähe eines ehem. Emitenten, toniger Lehm, C _{org} : 8,1%	Salat	56 ng I-TE/kg)	0,32 (äußere Blätter) 0,10 (innere Blätter) 0,32 (Gesamt) [ng I-TE/kg TG]	0,0003 (äußere Blätter) 0,0001 (innere Blätter) 0,0003 (Gesamt)	0,0057 (äußere Blätter) 0,0018 (innere Blätter) 0,0057 (Gesamt)	*: kontaminierter Boden mit 5 cm-Schicht Kontrollboden abgedeckt	Müller, Hülster, Pöpke, Ball, Marschner, 1994

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freiland	Boden aus Crailsheim, in der Nähe eines ehem. Emitenten, toniger Lehm, C _{org} : 8,1%	Salat	56 ng I-TE/kg	0,19 (äußere Blätter) 0,25 (innere Blätter) 0,21 (Gesamt) [ng I-TE/kg TG]	0,0002 (äußere Blätter) 0,0003 (innere Blätter) 0,0002 (Gesamt)	0,0034 (äußere Blätter) 0,0045 (innere Blätter) 0,0038 (Gesamt)		Müller, Hülster, Pöpke, Ball, Marschner, 1994
Freiland	Boden aus Crailsheim, in der Nähe eines ehem. Emitenten, toniger Lehm, C _{org} : 8,1% Kontrollfeld	Erbsen	5 ng I-TE/kg	0,13 (Schoten) <0,01 (Samen) 0,08 (Gesamt) [ng I-TE/kg TG]	0,0032 (Schoten) <0,0004 (Samen) 0,0024 (Gesamt)	0,0260 (Schoten) <0,0020 (Samen) 0,0160 (Gesamt)	Kontrollfeld	Müller, Hülster, Pöpke, Ball, Marschner, 1994
Freiland	Boden aus Crailsheim, in der Nähe eines ehem. Emitenten, toniger Lehm, C _{org} : 8,1%	Erbsen	56 ng I-TE/kg	0,12 (Schoten) 0,04 (Samen) 0,09 (Gesamt) [ng I-TE/kg TG]	0,0003 (Schoten) 0,0002 (Samen) 0,0003 (Gesamt)	0,0021 (Schoten) 0,0007 (Samen) 0,0016 (Gesamt)		Müller, Hülster, Pöpke, Ball, Marschner, 1994
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	Ackerboden, Ap: Ton: 16% Schluff: 63% Sand: 21% C _{org} : 2,65% pH: 6,0	Möhren	6,4 ng/g TG	67,0 (Keimblätter) 201,0 (unterer Stengel) 59,1 (Blätter) 259,1 (Wurzel)	0,011 (Keimblätter) 0,032 (unterer Stengel) 0,009 (Blätter) 0,041 (Wurzel)	0,107 (Keimblätter) 0,318 (unterer Stengel) 0,094 (Blätter) 0,491 (Wurzel)	Bezogen auf 14C-OCDD	Schroll, Scheunert, 1993
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	Ackerboden, Ap: Ton: 16% Schluff: 63% Sand: 21% C _{org} : 2,65% pH: 6,0	Möhren	unbehandelt	65,0 (Keimblätter) - (unterer Stengel) 59,8 (Blätter) - (Wurzel)	0,010 (Keimblätter) - (unterer Stengel) 0,009 (Blätter) - (Wurzel)	0,104 (Keimblätter) - (unterer Stengel) 0,095 (Blätter) - (Wurzel)	Bezogen auf 14C-OCDD	Schroll, Scheunert, 1993

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	keine Angaben	Möhren	6,4 µg/kg			Wurzel: 0,742 Blätter: 0,0085	bezogen auf ¹⁴ C-OCDD, Transfer über den Boden/Wurzel	Schroll, Bierling, Cao, Dörfler, Lahaniati, Langenbach, Scheunert, Winkler, 1994
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	keine Angaben	Möhren	unbehandelt			Wurzel: - Blätter: 0,0084	bezogen auf ¹⁴ C-OCDD, Transfer über Luft	Schroll, Bierling, Cao, Dörfler, Lahaniati, Langenbach, Scheunert, Winkler, 1994
Freiland	Schrebergärten in der Nähe einer Verbrennungsanlage	Endivie, Mangold, Blattsalat				> 0,1	Luftpfad für Blattgemüse ausschlaggebend	Prinz, Krause, Rademacher, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kartoffeln	5 ng TE/kg	Kraut: 0,5 Knolle mit Schale: 0,3 Knolle ohne Schale: <0,1 [ng TE/kg]		Kraut: 0,10 Knolle mit Schale: 0,059 Knolle ohne Schale <0,020		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kartoffeln	319 ng TE/kg	Kraut: 0,4 Knolle mit Schale: 0,7 Knolle ohne Schale: 0,1 [ng TE/kg]		Kraut: 0,0013 Knolle mit Schale: 0,022 Knolle ohne Schale <0,0003		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kartoffeln	943 ng TE/kg	Kraut: 0,8 Knolle mit Schale: 1,2 Knolle ohne Schale: 0,1 [ng TE/kg]		Kraut: 0,00085 Knolle mit Schale: 0,013 Knolle ohne Schale <0,011		Marschner, 1991

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kartoffeln	2746 ng TE/kg	Kraut: 0,8 Knolle mit Schale: 1,6 Knolle ohne Schale: <0,1 [ng TE/kg]		Kraut: 0,0003 Knolle mit Schale: 0,00058 Knolle ohne Schale <0,00003		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kartoffeln	6828 ng TE/kg	Kraut: 0,6 Knolle mit Schale: 2,9 Knolle ohne Schale: 0,1 [ng TE/kg]		Kraut: 0,0001 Knolle mit Schale: 0,00026 Knolle ohne Schale 0,000015		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kartoffeln	13100 ng TE/kg	Kraut: 1,4 Knolle mit Schale: 6,8 Knolle ohne Schale: 0,1 [ng TE/kg]		Kraut: 0,0001 Knolle mit Schale: 0,0009 Knolle ohne Schale 0,00001		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kopfsalat	5,1 ng TE/kg	0,2 ngTE/kg		0,04		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kopfsalat	319 ng TE/kg	1,5 ngTE/kg		0,004		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kopfsalat	943 ng TE/kg	0,4 ngTE/kg		0,0004		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kopfsalat	2746 ng TE/kg	0,8 ngTE/kg		0,0003		Marschner, 1991

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kopfsalat	6828 ng TE/kg	1,1 ngTE/kg		0,00016		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Kopfsalat	13100 ng TE/kg	4,5 ngTE/kg		0,0003		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Heu	5,1 ng TE/kg	0,4 ngTE/kg		0,078		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Heu	319 ng TE/kg	4,6 ngTE/kg		0,014		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Heu	943 ng TE/kg	4,1 ngTE/kg		0,0043		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Heu	2746 ng TE/kg	10,87 ngTE/kg		0,004		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Heu	6828 ng TE/kg	6,83 ngTE/kg		0,001		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Heu	13100 ng TE/kg	39,8 ngTE/kg		0,003		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Gerste	5,1 ng TE/kg	Korn: 0,1 Stroh: 0,2 [ngTE/kg]		Korn: 0,020 Stroh: 0,039		Marschner, 1991

PCDD/PCDF

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Gerste	943 ng TE/kg	Korn: 7,7 Stroh: 0,6 [ngTE/kg]		Korn: 0,008 Stroh: 0,0006		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Gerste	6828 ng TE/kg	Korn: 12,6 Stroh: 1,2 [ngTE/kg]		Korn: 0,0018 Stroh: 0,00017		Marschner, 1991
Feldversuch	toniger Lehm pH: 6,2 KAK: 450 mval/kg C _{org} : 8,1%	Gerste	13100 ng TE/kg	Korn: 2,3 Stroh: 11,5 [ngTE/kg]		Korn: 0,00017 Stroh: 0,00087		Marschner, 1991

1. Allgemeines

Hexachlorbenzol (HCB) ist eine chlorierte aromatische Verbindung. Sie wurde intensiv als Fungizid (Saatbeizmittel) verwendet; jedoch ist die Anwendung in den meisten Ländern seit Ende der 1970er Jahre eingeschränkt oder verboten. HCB wurde in Deutschland, der einzigen bekannten Produktionsstätte in Europa, bis 1993 hergestellt. Trotz des Anwendungsverbotes kann HCB jedoch weiterhin in kleinen Mengen in die Umwelt gelangen. Quellen sind beispielsweise die Nutzung anderer chlorierter Pflanzenschutzmittel, der Einsatz im Holzschutz, die unvollständige Verbrennung von Kohlenstoff- und Chlor-haltigen Substanzen, Altlasten sowie Abfälle aus der Produktion und Verarbeitung von chlorierten Lösungsmitteln, Pflanzenschutzmitteln und Aromaten.

HCB ist relativ mobil und persistent, obwohl geringer Photoabbau in der Luft sowie langsamer Bioabbau im Boden auftreten kann. Aufgrund dieser Eigenschaften tritt HCB ubiquitär auf. Die Verbindung kann luftgetragen über weite Entfernungen transportiert werden und wird aus der Atmosphäre durch trockene und nasse Deposition entfernt. Es tritt signifikante Biomagnifikation in der Nahrungskette auf; die Substanz wurde in tierischen und menschlichen Organen – insbesondere im Fettgewebe von Organismen auf höheren Trophieebenen - in einiger Entfernung zu Punktquellen gefunden.

Die Pfade der Umwelt- und Verbrauchexposition sind über die Luft (mit anschließender trockener und nasser Deposition), über Abwasser- und Kläranlagensysteme sowie über den Boden (alte Deponien, Böden unter ehemaliger Pflanzenschutzmittelapplikation, Anwendung von HCB-Verunreinigungen enthaltenden Pflanzenschutzmitteln). Neben einer direkten Aufnahme über die Inhalation von kontaminierter Luft (etwa 7% der menschlichen Aufnahme) sowie einer oralen Aufnahme von Boden (nur für Kinder relevant) ist der Hauptexpositionspfad, der auf etwa 92% der gesamten Verbraucherexposition geschätzt wird, über kontaminierte Nahrung. HCB wird vornehmlich im Fett von Milchprodukten (Milch, Käse, Butter), von Fleisch und Fisch akkumuliert. Pflanzliche Nahrungsmittel werden durch trockene oder nasse Deposition kontaminiert, während Tiere über kontaminiertes Futter exponiert sein können (EHC Nr. 195, 1997; BUA-Bericht Nr. 119, 1993). Generell kann jedoch von einer Verminderung der Umwelt- und Verbraucherexposition aufgrund verringerter Nutzung respektive Anwendungseinschränkungen und –verboten ausgegangen werden:

„The results of most studies on the levels of HCB in food and human tissues over time indicate that exposure of the general population to HCB declined from the 1970s to the mid-1990s in many locations. However, this trend has not been evident during the last decade in some other locations“. (EHC Nr. 195, 1997).

2. Stoffeigenschaften

Folgende Tabelle gibt in der Übersicht die wichtigsten Umwelt-relevanten Stoffeigenschaften wieder:

Stoffeigenschaft	Wert
Schmelzpunkt	229.00 °C
Siedepunkt	309.00 °C bei 101,3 kPa
Dampfdruck	0.00002 kPa bei 25.0 °C
Wasserlöslichkeit	0.010 mg/l bei 20.00 °C
Verteilungskoeffizient (logP _{ow})	5,31
relative Dichte	1.5691
Abbau im Wasser	Abbau unbedeutend
Abbau im Boden	
Abbau in der Luft	DT50 40.8 – 785 d (direkte Photolyse) DT50 88 d – 110 d (berechnete indirekte Photolyse)

3. Herstellungsverfahren, Produktion und Verwendung

Hexachlorbenzol wird durch Aufchlorierung der als Nebenprodukte anfallenden höher chlorierten Benzole aus der 1,2,4-Trichlorbenzolherstellung gewonnen. Darüber hinaus fällt Hexachlorbenzol bei einer Reihe von Chlorierungsprozessen als nicht vermeidbarer Rückstand an. Hierzu zählen insbesondere Chlorolyseanlagen zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorethylen sowie die VC-Herstellung.

Ehemalige EU-Produktionsfirmen

- Bayer AG; Deutschland
- DOW Deutschland Inc., Werk Stade; Deutschland
- Wacker-Chemie GmbH; Deutschland

Produktion/Verbrauch

- keine Produktion mehr in EU
- keine Produktion in Deutschland seit 1999

Verwendung

Keine kommerzielle Produktion mehr in EU und Nordamerika, taucht als Verunreinigung bei der Herstellung einiger organischer Verbindungen (z.B. Pestizide) auf.

4. Verteilung und Verhalten in der Umwelt

Emission in die Luft ist einer der Haupteintragspfade in die Umwelt. HCB reagiert mit Hydroxylradikalen, wobei die Halbwertszeit jedoch relativ hoch ist (direkte Photolyse: 80 Tage für Kalifornien; Reaktion mit Hydroxylradikalen: mehr als 125 Tage), so daß die Verbindung durch trockene oder nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt wird. Aufgrund des hohen Verteilungskoeffizienten wird die Substanz an organisches Material im Boden sorbiert, wobei sie persistent ist (Konsequenz: positive Befunde unter Altlasten). HCB akkumuliert in aquatischen Organismen und Sedimentbewohnern sowie deren Futter. Biomagnifikation wird sowohl in aquatischen als auch in terrestrischen Ökosystemen gefunden. Unter der – nicht

nicht realistischen - Annahme, daß kein weiteres HCB in die Umwelt eintritt, kann unter Nutzung einer Eliminationskinetik erster Ordnung von einer „globalen Umwelt-Halbwertszeit“ von etwa 5 Jahren ausgegangen werden.

5. Bedeutung der verschiedenen Expositionspfade

Hauptquellen für eine Exposition von Nutztieren – und damit der daraus folgenden Kontamination menschlicher Nahrung – sind das Futter, das über trockene und nasse Deposition sowie durch anhaftende Bodenpartikel kontaminiert wurde, sowie die direkte Bodenaufnahme beim Fressen. Getreide, Gemüse und andere pflanzliche Nahrungsmittel können ebenfalls über eine atmosphärische Deposition kontaminiert werden. Der Transfer Boden-Pflanze und damit die Aufnahme von HCB über die Wurzel ist beobachtet, gemessen und mit Hilfe des Transfer-Koeffizienten auch quantifiziert worden. Allerdings ist dieser Pfad im Vergleich zu den zuvor erwähnten von geringerer Bedeutung, wenn auch nicht völlig zu vernachlässigen. Durch entsprechende Behandlung der pflanzlichen Nahrung wie Waschen und/oder Schälen kann eine oberflächliche Kontamination beim verzehrfertigen Produkt fast völlig ausgeschlossen werden.

Aus einer vergleichenden Darstellung der Relevanz der verschiedenen Expositionspfade kann geschlossen werden, daß:

- eine Exposition von Erwachsenen prinzipiell durch alle Quellen und über alle Routen erfolgen kann.
- Der Boden als direkte und indirekte (über pflanzliche Nahrungsmittel) Quelle spielt eine geringere Rolle im Vergleich zu anderen Kompartimenten und Quellen
- Die Hauptexposition erfolgt über die Nahrungsmittel: Öle und Fette, Fisch und Fischprodukte, Milch und Milchprodukte, Fleisch, Eier, aber auch Getreide und Gemüse.
- Tiere werden durch Inhalation kontaminierter Umgebungsluft, insbesondere aber durch kontaminiertes Futter exponiert.
- Kinder werden generell über die gleichen Pfade exponiert wie Erwachsene, jedoch werden Säuglinge weiterhin über die Muttermilch belastet. In verschiedenen Ländern konnten mittlere Aufnahmen zwischen $< 0,018 - 5,1 \mu\text{g/kg bw d}$ (EHC 195, 1997, Seite 2) beobachtet werden.

Aus den Angaben zur relativen Bedeutung der verschiedenen Expositionspfade ist zu schließen, daß das Schutzziel „Verwertbarkeit / Qualität von Futtermitteln“ gegenüber dem Schutzziel „Lebensmittelqualität / menschliche Gesundheit“ eine größere Rolle spielt.

Die geschätzte tägliche Aufnahme [ng/kg d] von HCB in Schweden über Lebensmittel tierischen Ursprungs wurde publiziert als (R. Vaz, 1995):

Lebensmittelgruppe	1975	1980	1985	1990
Fisch und Fischprodukte	2	2	1	1
Milch und Milchprodukte	5	3	0,3	2
Fleisch und Fleischprodukte	2	2	0,8	0,9

Lebensmittelgruppe	1975	1980	1985	1990
Fette und Öle	0,3	0,3	0,3	0,3
Eier	3	0,4	0,5	0,4
Gesamtaufnahme	12	8	3	3
ADI (bedingt zwischen 1974-77; zurückgezogen 1978)	600			

Ein vergleichbarer Zeittrend wurde in UK beobachtet, wo die tägliche Aufnahme von 8,6 ng/kg d in 1975-77 auf eine tägliche Aufnahme von 2,9 ng/kg d in 1981 zurückging (BUA-Bericht 119, 1993).

Gegenwärtig wird die tägliche Aufnahme von HCB durch Erwachsene (Allgemeinbevölkerung) auf 0,4 – 3 ng/kg d geschätzt. Zwischen 1983/84 und 1991 ging die tägliche Aufnahme – über alle Altersgruppen gemittelt – etwa um einen Wert von 80% zurück (EHC No. 195, 1997). In (Bachmann et al. (1998) wird von einer täglichen oralen Aufnahme von 3 ng/kg d (2,9 ng/kg d über die Nahrung und 0,1 ng/kg d über Trinkwasser) und einer tägliche inhalativen Aufnahme von 0,17 ng/kg d ausgegangen.

6. Phytotoxizität

Für die Wirkung auf Pflanzen wurden folgende Daten gefunden:

Pflanze	Endpunkt	Wert	Zitat
Lactuca s.		EC50 > 1000 mg/kg Boden TG	CHEMIS-Datenbank des UBA

7. Richtlinien, Grenzwerte und Risikominderungsmaßnahmen

Einige ausgewählte Grenzwerte für HCB können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Land, Jahr; Besonderheiten	Grenzwert	Referenz
Trinkwasser: WHO-Richtlinie, 1993 Niederlande, criterion WSD	1 µg/l 0,1 µg/l	WHO, 1993 Environmental Quality Objectives in The Netherlands, 1994
Boden: Deutschland, Prüfwert Kinderspielplatz Deutschland, Prüfwert Wohngebiet	4 mg/kg dm 8 mg/kg dm	Bundesanzeiger 161a, 28.8.1999 Bundesanzeiger 161a, 28.8.1999

Land, Jahr; Besonderheiten	Grenzwert	Referenz
Deutschland, Prüfwert Erholungsgebiet, Bolzplatz	20 mg/kg dm	Bundesanzeiger 161a, 28.8.1999
Deutschland, Prüfwert Industriegebiet	200 mg/kg dm	Bundesanzeiger 161a, 28.8.1999
Niederlande, Zielwert für eine Standardboden	0,0025 mg/kg dm	Environmental Quality Objectives in The Netherlands, 1994
Niederlande, landwirtschaftlicher Schwellenwert; Anwendung: Grasland	0,3 mg/kg dm (sand) 0,3 mg/kg dm (clay)	Environmental Quality Objectives in The Netherlands, 1994
Niederlande, landwirtschaftlicher Schwellenwert; Anwendung: Acker und Futtermittelproduktion	0,5 mg/kg dm (sand) 0,5 mg/kg dm (clay)	Environmental Quality Objectives in The Netherlands, 1994
Niederlande, landwirtschaftlicher Schwellenwert; Anwendung: Acker und Lebensmittelproduktion	0,1-0,5 mg/kg dm (sand) 0,1-0,5 mg/kg dm (clay)	Environmental Quality Objectives in The Netherlands, 1994
Lebensmittel: Council Directive 86/362/EEC of 24 July 1986 on the fixing of maximum levels for pesticide residues in and on cereals	0,01 ppm	
Andere Produkte Nebenprodukte in Pflanzenschutzmitteln	100 mg/kg	Zulassungsverfahren Teil I, 3-4 „Verbraucherschutz u.a. – Liste der Auflagen zum Schutz des Verbrauchers und sonstige Auflagen für den Vertreiber bzw. Hersteller von Pflanzenschutzmitteln
TRD-Wert Deutschland, abgeleitet im Rahmen der Umsetzung des BBodSchG	0,03 µg / kg d	

8. Informationen zur Berechnung von Transferkoeffizienten für den Pfad Boden – Pflanze und deren Bewertung

Im folgenden werden die verschiedenen zur Verfügung stehenden Informationen zur Berechnung von Transferkoeffizienten vorgestellt, kurz erläutert und – falls möglich – hinsichtlich ihrer Belastbarkeit, Aussagefähigkeit und Nutzbarkeit im Rahmen des Vorhabens bewertet:

- Bereits 1975 befaßte sich Häfner [**Häfner, 1975**] mit der Aufnahme von HCB durch Gemüsepflanzen, wobei die Überschreitung der damaligen Höchstmenge von 0,005 ppm und deren Vermeidung respektive Verminderung im Vordergrund stand. Entsprechend wurden Versuche zur Verminderung des HCB-Gehaltes wie beispielsweise Beregnung

oder Abwaschung bei Zubereitung durchgeführt, die jedoch nicht zu nennenswerten Verringerungen des HCB-Gehaltes führten. Dies ist auf die Einlagerung der lipophilen Substanz in die Wachsschicht der Kutikula zurückzuführen.

Der Autor diskutiert – vergleichbar mit den bereits angegebenen Zitaten – eine geringe bis vernachlässigbare Translokation aus der Wurzel in die anderen Pflanzenteile, während eine Exposition und Aufnahme der (relativ) flüchtigen Substanz durch die Blätter aus der Luft gegeben ist.

Eine sorgfältige Analyse verschiedener Pflanzenkompartimente der Wurzelgemüse Rettich und Radieschen beweist, „daß Hexachlorbenzol die Kutikula zu durchdringen vermag. Aufgrund der inhomogenen Verteilung des Wirkstoffes, die sowohl im Rettichkörper als auch in den Blättern festgestellt wurde, kann ein wesentlicher Transport von HCB im Xylem oder Phloem der Pflanze wohl ausgeschlossen werden. Bei Radies und Rettichen wurde aber nachgewiesen, daß HCB ähnlich wie andere chlorierte Kohlenwasserstoffe, eine gewisse „Tiefenwirkung“ besitzt.“

Die Versuche mit Kresse wurden in einer verschlossenen Plexiglaskammer (100 cm x 60 cm x 60 cm) durchgeführt, in die Blumentöpfe mit Gartenerde mit einem HCB-Gehalt von 0,015 ppm gestellt wurden. Die Behälter wurden auf eine Bodenschicht gestellt, die 10000 ppm HCB enthielt, so daß sich eine HCB-haltige Atmosphäre einstellen konnte. Die Versuchsdauer betrug 6 – 10 Tage, d.h. die Zeitspanne zwischen Saat und Ernte der Kresse. Die Temperatur betrug 20° C.

Alle weiteren Versuche wurden im Gewächshaus durchgeführt, wobei die üblicherweise angewandte Praxis der Pflanzenzucht zur Anwendung kam einschließlich Temperatur, Feuchte, Wachstumsperioden etc..

- In 1981 wurden durch [**Kloskowski, Scheunert, Klein und Korte, 1981**] erste Exsikkator-Versuche durchgeführt, wobei jedoch aufgrund fehlender Abdeckung von Vergleichsbodenausschnitten – wie in späteren Versuchen – keine Unterscheidung zwischen der Aufnahme über die Wurzel und Luft – oberirdische Pflanzenteile gemacht werden kann.

Der eingesetzte Boden ist ein humosiger Sand, dessen PartikelgröÙeverteilung in der Tabelle des Anhang I angegeben ist. Der Wassergehalt während des Versuches lag bei etwa 20%. Die Substanz wurde auf den Boden gegeben, was zu einer Initialkonzentration von etwa 2 ppm führte. Sommerweizen der Sorte „Carina“ wurde in 1 kg des behandelten Bodens gesät; nach 7 Tagen wurde das Experiment beendet.

Der Bioakkumulationsfaktor wird mit 1,9 angegeben, wobei zwischen den einzelnen Pflanzenteilen offensichtlich nicht unterschieden wird.

- In 1983 wurde die Aufnahme von ¹⁴C-markiertem HCB in Weizen durch [**Scheunert, Marra, Viswanathan, Klein und Korte, 1983**] untersucht. Das Saatgut wurde entsprechend der landwirtschaftlichen Praxis mit HCB behandelt und in einem 60 cm x 60 cm x

60 cm großen Behälter, der nach unten den Austritt von Sickerwasser ermöglichte (Lysimeter), ausgesät. Der Behälter wurde im Freiland so in Boden eingesetzt, daß die innere und äußere Bodenoberfläche die gleiche Höhe aufwiesen. Der Sommerweizen wurde nach 16 Monaten geerntet und entsprechend untersucht. In der nächsten Vegetationsperiode wurde unbehandelter Weizen im selben Behälter gezogen (18 Wochen) und wiederum geerntet.

Der Boden kann charakterisiert werden mit Tonanteil: 10,3%, Schluffanteil: 13,9%, Feinsandanteil: 36,9%, Grobsandanteil: 38,9%, pH-Wert 5,7, C_{org}-Gehalt 1,8%.

In der in Anhang I angegebenen Tabelle sind die Quotienten aus ¹⁴C-Konzentration in Boden und Pflanzen angegeben. Während der zweiten Vegetationsperiode kann die Aufnahme ausschließlich aus dem Boden, nicht jedoch über den Luftpfad bzw. direkt vom Saatgut aus erfolgt sein, so daß der gefundene Quotient von den Autoren als „Bioakkumulationsfaktor“ interpretiert wird.

Es wird weiter diskutiert, daß die Weizenpflanze „als ganzes“ HCB nicht aus dem Boden akkumuliert; bei Betrachtung ausschließlich der Wurzeln kann von einem Akkkumulationsfaktor von 2,6 ausgegangen werden. Die Angaben beziehen sich auf luftgetrockneten Boden und Pflanzenfeuchtgewicht.

- Die Veröffentlichung [**Schroll und Scheunert, 1992a**] untersucht in Lysimeterstudien die Aufnahme von HCB durch weitere Pflanzen. Getestet werden Hafer, Mais, Raps, Karotten und Salat. Bei dem untersuchten Boden handelt es sich um einen typischen landwirtschaftlich genutzten Boden aus Grundremmungen, der auch im Laborversuch [Schroll und Scheunert, 1992b] zum Einsatz kam.
- In [**Schroll und Scheunert, 1992b**] wird das in oben genannten Zitaten bereits erwähnte Versuchsdesign des Exsikkator-Versuchs detailliert beschrieben. Dasselbe gilt für die eingesetzten Pflanzen sowie den genutzten Boden, so daß davon ausgegangen werden kann, daß es sich um dieselben Böden handelt.
Der Boden ist ein Ap-Horizont eines landwirtschaftlich genutzten Bodens aus Gundremmungen mit einem Tonanteil von 13%, einem Sandanteil von 64% sowie einem Schluffanteil von 23%. Der C_{org}-Gehalt liegt bei 2,15%, der pH-Wert bei 5,8. Alle weiteren Angaben sind identisch zu [Schroll et al., 1994], allerdings sind die Transferkoeffizienten in diesem Fall auf Pflanzenfeuchtgewicht bezogen.
- Das Literaturzitat [**Schroll, Bierling, Cao, Dörfler, Lathaniati, Langenbach, Scheunert und Winkler, 1994**] nutzt wiederum die in [Scheunert et al., 1986] und [Kloskowski et al., 1981] angegebene Versuchsdurchführung des geschlossenen Exsikkatorversuches, der eine Differenzierung zwischen den Expositionspfaden Boden-Luft-Blätter und Boden-Wurzel ermöglicht. Untersucht wird ein sandiger landwirtschaftlicher Boden mit einem

Wassergehalt von 16%, der jedoch nicht weiter charakterisiert wird, und Gerste, Mais, Raps, Salat, Möhren und Hafer. Die Versuchsdauer beträgt 7 Tage.

Die erhaltenen Biokonzentrationsfaktoren – respektive Transferkoeffizienten – beziehen sich in der vorliegenden Literaturstelle auf Pflanzentrockengewicht, was in der gesamten Literatur eher die Ausnahme ist; dadurch werden jedoch die Unterschiede in den Koeffizienten, die bei einem Faktor von 10 – 20 liegen, erklärbar.

Es wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß HCB nicht – oder nur in vernachlässigbar geringen Mengen – aus der Wurzel in andere Pflanzenteile translokiert wird oder vice versa. Es traten Unterschiede in den Transferkoeffizienten der getesteten Pflanzen auf, die vornehmlich auf Unterschiede im Lipidgehalt zurückzuführen sind. Je höher der Lipidgehalt, desto höher ist auch die Aufnahme in die Pflanze. Innerhalb der Testdauer von 1 Woche wurde keine Mineralisierung festgestellt. Die Rückstände bestanden zu mehr als 99% aus HCB, so daß die Berechnungen ohne Korrekturen auf Basis des gemessenen ^{14}C durchgeführt werden konnten.

Die Übertragbarkeit auf Freilandbedingungen wird dahingehend diskutiert, daß die Konzentrationen im Sproß verglichen mit dem Laborexperiment niedriger liegen sollten, da aufgrund der offenen Bedingungen keine Konzentrationen in der Atmosphäre vergleichbar denen im Exsikkator entstehen können. Die grundsätzlichen Expositionspfade sollten jedoch identisch sein, wenn auch die Koeffizienten nicht quantitativ übertragbar sind.

- In [Scheunert, Topp, Attar und Korte, 1994] wurden Biokonzentrationsfaktoren von ^{14}C -markierten chlorierten Benzolen, darunter auch Hexachlorbenzol, in Kurzzeit-Laborexperimenten untersucht und mit dem K_{ow} -Wert korreliert. Die Partikelgrößenverteilung des Bodens war: Ton: 33,6%, Sand: 32,4%, Schluff: 27,4%, Grobmaterial: 6,6%; der pH-Wert lag bei 6,4%, die Bodenfeuchte betrug etwa 20%.

Bei den getesteten Pflanzen handelte es sich um Gerste und Kresse.

Das Versuchsdesign sah – in Anlehnung an [Scheunert et al., 1986] und [Kloskowski et al., 1981] – einen Exsikkatorversuch vor, der durch Abdeckung von nicht gespiktem Boden mit einer Teflon-Platte eine Differenzierung zwischen dem über das System Boden-Wurzel und über Luft-Blätter aufgenommenen Anteil an Wirkstoff ermöglicht.

Der Boden wurde mit etwa 2 mg HCB/ kg TG gespikt. 400 g unkontaminierter Boden wurden in eine Petrischale gegeben, die in etwa 600 g mit HCB gespikten Boden in einem Exsikkator von 30 cm Durchmesser und 10 l Volumen gegeben wurde. In den behandelten Boden wurden 10 Gerstenkörner respektive 150 Kressesamen gelegt; dasselbe erfolgte in der mit unbehandeltem Boden gefüllten Petrischale. Letztgenannter Boden wurde abgedeckt. Der Luftaustausch betrug 10 ml/min; die ausströmende Luft wurde durch Szintillationslösung geleitet, so daß eine Bilanzierung von $^{14}\text{CO}_2$ möglich war. Alle Untersuchungen wurden in 3 – 4 Replikaten ausgeführt, desweiteren wurden Vergleichsansätze ohne HCB überprüft.

Das Gesamtexperiment wurde über einen Zeitraum von einer Woche durchgeführt.

Die Auswertung erfolgte auf der Basis der Messung von ^{14}C . Darüber hinaus wurde überprüft, ob im Zeitraum von einer Woche Metabolisierung stattgefunden hatte. Dies war nicht der Fall, so daß das gemessene ^{14}C als HCB interpretiert wurde.

Es wurde Transferkoeffizienten berechnet, angegeben als „Verteilungskoeffizienten“ zwischen der Gesamtpflanze und dem Gesamtboden. Die Konzentrationen in der Pflanze sind bezogen auf das Feuchtgewicht, während sich die Konzentrationsangaben im Boden auf Trockengewicht beziehen.

Differenzierungen zwischen den Aufnahmepfaden sind in dieser Literaturstelle nicht angegeben. Es wird dazu auf [Schroll et al., 1994] verwiesen.

- In [Trapp, Matthies, Scheunert und Topp, 1990] wird auf dasselbe Experiment wie in [Scheunert et al., 1994] bezug genommen. Es erfolgt jedoch eine tabellarische Aufstellung der Konzentrationen in Pflanzen und Boden, wohingegen in [Scheunert et al., 1994] die Transferkoeffizienten publiziert sind. Beide Literaturstellen befassen sich schwerpunktmäßig mit verschiedenen weiterführenden Modellierungsansätzen, i.e. der Korrelation mit dem K_{ow} -Wert respektive der Modellierung der Biokonzentration von organischen Stoffen in Pflanzen.
- In [Sotiriou, Moza, Scheunert und Feicht, 1994] wird die Aufnahme und Verteilung von HCB in Weizen und Tabak bei verschiedene Bodenkonzentrationen in Kleinlysime-tern (Höhe 25 cm, Durchmesser 22 cm) unter Freilandbedingungen getestet. Die Partikelgröße-Verteilung des Bodens war: 7,4% Ton, 7% Schluff und 85,6% Sand; pH-Wert: 5,7. Die Daten zeigen keinen linearen Anstieg der Konzentrationen in allen Pflanzenteilen mit steigenden Bodenkonzentrationen. Es scheint, daß die Pflanzen nicht in der Lage sind, in Tabakblättern und Weizensamen HCB zu akkumulieren, während eine Akkumulation in Wurzeln möglich ist.
- Gemäß Schreiben von Dr. König, MURL NRW, an den BMU vom 12. Juli 1995 sowie Mitteilung Dr. König vom 27.8.1996 kann der Transfer Boden-Pflanze für Kresse als „hoch“ und für Gras und Möhre als „mittel“ eingestuft werden. Bei dieser Information handelt es sich um „graue“ Zitate, die vermutlich auf den weiter unten diskutierten Literaturstellen basieren und mit diesen in ihrer allgemeinen Aussage übereinstimmen. Eine Quantifizierung auf der Basis der Klassierung von „hoch“ und „mittel“ kann nicht durchgeführt werden; dies war jedoch vermutlich auch nicht die Intention der erwähnten grauen Literaturstelle.

ANHANG I

Daten zur Berechnung von Transferkoeffizienten für den Pfad Boden - Pflanze

Hexachlorbenzol, CAS Nr. 118-74-1

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze FG / Boden TG	Transferkoeffizient Pflanze TG / Boden TG	Kommentar	Literatur
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	Ton: 33,6% Sand: 32,4% Schluff: 27,4% Grobmaterial: 6,6% Corg: 2,06% pH: 6,4	Gerste (Hordeum vulgare, „Carina“)	2 mg/kg TG		1,21 (Wurzel + Sproß)		Bezogen auf 14C; eine Metabolisierung wurde jedoch überprüft und weitgehend ausgeschlossen	Scheunert, Topp, Attar und Korte (1994)
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	Ton: 33,6% Sand: 32,4% Schluff: 27,4% Grobmaterial: 6,6% Corg: 2,06% pH: 6,4	Kresse (Lepidium sativum, Hilds Stamm 10)	2 mg/kg TG		2,13 (Wurzel + Sproß)		Bezogen auf 14C; eine Metabolisierung wurde jedoch überprüft und weitgehend ausgeschlossen	Scheunert, Topp, Attar und Korte (1994)
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	Ton: 33,6% Sand: 32,4% Schluff: 27,4% Grobmaterial: 6,6% Corg: 2,06% pH: 6,4	Zusammengefaßt (Gerste und Kresse)	1,88 mg/kg TG	2,21 mg/kg FG				Trapp, Matthies, Scheunert und Topp, 1990
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	landwirtschaftlicher Boden, Wassergehalt 16% Ton: 13%, Sand: 64% Schluff: 23% C _{org} -Gehalt 2,15%, pH-Wert 5,8	Gerste			Wurzel: 0,8 Blätter: 2,8	Wurzel: 9,0 Sproß: 26,0	Wirkstoff im Sproß ist auf den Luftpfad zurückzuführen	Schroll, Bierling, Cao, Dörfler, Lathaniati, Langenbach, Scheunert und Winkler, 1994 und Schroll und Scheunert, 1992
landwirtschaftlicher Boden, Wassergehalt 16% Ton: 13%, Sand: 64% Schluff: 23% C _{org} -Gehalt 2,15%, pH-Wert 5,8	landwirtschaftlicher Boden, Wassergehalt 16% Ton: 13%, Sand: 64% Schluff: 23% C _{org} -Gehalt 2,15%, pH-Wert 5,8	Hafer			Wurzel: 0,9 Blätter: 2,2	Wurzel: 7,2 Sproß: 26,7	Wirkstoff im Sproß ist auf den Luftpfad zurückzuführen	Schroll, Bierling, Cao, Dörfler, Lathaniati, Langenbach, Scheunert und Winkler, 1994 und Schroll und Scheunert, 1992

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	landwirtschaftlicher Boden, Wassergehalt 16% Ton: 13%, Sand: 64% Schluff: 23% C _{org} -Gehalt 2,15%, pH-Wert 5,8	Mais			Wurzel: 0,8 Blätter: 1,4	Wurzel: 10,5 Sproß: 20,8	Wirkstoff im Sproß ist auf den Luftpfad zurückzuführen	Schroll, Bierling, Cao, Dörfler, Lathaniati, Langenbach, Scheunert und Winkler, 1994 und Schroll und Scheunert, 1992
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	landwirtschaftlicher Boden, Wassergehalt 16% Ton: 13%, Sand: 64% Schluff: 23% C _{org} -Gehalt 2,15%, pH-Wert 5,8	Raps			Wurzel: 3,2 Blätter: 1,3	Wurzel: 30,3 Sproß: 26,7	Wirkstoff im Sproß ist auf den Luftpfad zurückzuführen	Schroll, Bierling, Cao, Dörfler, Lathaniati, Langenbach, Scheunert und Winkler, 1994 und Schroll und Scheunert, 1992
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	landwirtschaftlicher Boden, Wassergehalt 16% Ton: 13%, Sand: 64% Schluff: 23% C _{org} -Gehalt 2,15%, pH-Wert 5,8	Salat			Wurzel: 13,7 Blätter: 1,2	Wurzel: 246 Sproß: 27,7	Wirkstoff im Sproß ist auf den Luftpfad zurückzuführen	Schroll, Bierling, Cao, Dörfler, Lathaniati, Langenbach, Scheunert und Winkler, 1994 und Schroll und Scheunert, 1992
Exsikkator-Versuch, Differenzierung zwischen Aufnahme über Luft und Boden/Wurzel ist möglich	landwirtschaftlicher Boden, Wassergehalt 16% Ton: 13%, Sand: 64% Schluff: 23% C _{org} -Gehalt 2,15%, pH-Wert 5,8	Möhren			Wurzel: 31,6 Blätter: 21,8	Wurzel: 450 Sproß: 168	Wirkstoff im Sproß ist auf den Luftpfad zurückzuführen	Schroll, Bierling, Cao, Dörfler, Lathaniati, Langenbach, Scheunert und Winkler, 1994 und Schroll und Scheunert, 1992

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Plexiglas-Kasten, gefüllt mit Blumentöpfen mit kontaminiertem Boden	Gartenerde	Kresse	0,015 ppm (wahrscheinlich bezogen auf Feuchtgewicht)	2,48 – 2,8 ppm (bezogen auf Feuchtgewicht)			Der Hauptanteil dürfte über die Atmosphäre aufgenommen worden sein; eine Erhöhung der Temperatur um 10° C ergibt Pflanzenkonzentrationen von 68 – 73 ppm	Häfner, 1975
Gewächshausversuche,	Gartenerde	Ackersalat	0,55 ppm (wahrscheinlich bezogen auf Feuchtgewicht)	0,05 ppm (nach kurzem Waschen mit 2 l Wasser)				Häfner, 1975
Gewächshausversuche	Gartenerde	Radieschen	0,91 ppm (wahrscheinlich bezogen auf Feuchtgewicht)	Blätter: 0,075 ppm Rote Schicht: 0,015 ppm Restliche Knolle: 0,008 ppm (Feuchtgewicht)				Häfner, 1975
Gewächshausversuche	Gartenerde	Rettich	0,818 ppm (wahrscheinlich bezogen auf Feuchtgewicht)	Blattspreite: 0,058 ppm Blattstiel: 0,006 ppm Schale des Rettichkörpers: 0,04 ppm 1. Zone Rettichkörper: 0,015 ppm 2. Zone Rettichkörper: 0,008 ppm Innenteil Rettichkörper: 0,008 ppm				Häfner, 1975

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Gewächshausversuche	Gartenerde	Kopfsalat	0,3 ppm (wahrscheinlich bezogen auf Feuchtgewicht)	Außenblätter: 0,012 ppm Innenteil: 0,002 ppm				Häfner, 1975
Freilandversuch mit Kleinlysimetern (60 x 60 x 60 cm); Ernte nach Vegetationsperiode	Tonanteil: 10,3%, Schluffanteil: 13,9%, Feinsandanteil: 36,9%, Grobsandanteil: 38,9%, pH-Wert 5,7, C _{org} -Gehalt 1,8%.	Weizen			1. Vegetationsperiode: Wurzel: 70,3 Unterer Stamm: 1,85 Stroh: 0,4 Spelzen: 0,1 Korn: 0,03 2. Vegetationsperiode: Wurzel: 2,6 Unterer Stamm: 0,4 Stroh: 0,08 Spelzen: 0,009 Korn: 0,003		Applikation nach landwirtschaftlicher Praxis, d.h. Saatgut. Die Bestimmung der Akkumulationsfaktoren bezieht sich auf Boden in unterschiedlicher Tiefe, die Entfernung der Bodenprobe(n) zur Pflanze ist nicht angegeben; geht das Saatgutbehandlung? Es wird keine Unterscheidung zwischen HCB und Metaboliten gemacht	Scheunert, Marra, Viswanathan, Klein und Korte, 1983
Freilandversuch mit Kleinstlysimetern (25 cmHöhe x 22 cm Durchmesser); Ernte nach Vegetationsperiode, i.e. 14 Wochen nach Applikation	7,4% Ton, 7% Schluff 85,6% Sand; pH-Wert: 5,7.	Weizen	0,902 mg/kg TG	Korn: 0,009 mg/kg TG Stroh: 0,178 mg/kg TG Wurzel: 1,843 mg/kg TG Gesamtpflanze: 0,35 mg/kg TG		Korn: 0,01 Stroh: 0,2 Wurzel: 2,0 Gesamtpflanze: 0,4		

Hexachlorbenzol, CAS Nr. 118-74-1

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freilandversuch mit Kleinstlysimetern (25 cm Höhe x 22 cm Durchmesser); Ernte nach Vegetationsperiode i.e. 14 Wochen nach Applikation	7,4% Ton, 7% Schluff 85,6% Sand; pH-Wert: 5,7.	Weizen	1,692 mg/kg TG	Korn: 0,009 mg/kg TG Stroh: 0,183 mg/kg TG Wurzel: 3,503 mg/kg TG Gesamtpflanze: 0,65 mg/kg TG		Korn: 0,005 Stroh: 0,1 Wurzel: 2,1 Gesamtpflanze: 0,4		
Freilandversuch mit Kleinstlysimetern (25 cm Höhe x 22 cm Durchmesser); Ernte nach Vegetationsperiode i.e. 14 Wochen nach Applikation	7,4% Ton, 7% Schluff 85,6% Sand; pH-Wert: 5,7.	Weizen	3,046 mg/kg TG	Korn: 0,009 mg/kg TG Stroh: 0,49 mg/kg TG Wurzel: 6,633 mg/kg TG Gesamtpflanze: 1,43 mg/kg TG		Korn: 0,003 Stroh: 0,15 Wurzel: 2,2 Gesamtpflanze: 0,5		
Freilandversuch mit Kleinstlysimetern (25 cm Höhe x 22 cm Durchmesser); Ernte nach Vegetationsperiode i.e. 14 Wochen nach Applikation	7,4% Ton, 7% Schluff 85,6% Sand; pH-Wert: 5,7.	Tabak	0,902 mg/kg TG	Blätter: 0,012 mg/kg TG Stamm: 0,008 mg/kg TG Wurzel: 0,28 mg/kg TG Gesamtpflanze: 0,055 mg/kg TG		Blätter: 0,01 Stamm: 0,009 Wurzel: 0,3 Gesamtpflanze: 0,06		
Freilandversuch mit Kleinstlysimetern (25 cm Höhe x 22 cm Durchmesser); Ernte nach Vegetationsperiode i.e. 14 Wochen nach Applikation	7,4% Ton, 7% Schluff 85,6% Sand; pH-Wert: 5,7.	Tabak	1,692 mg/kg TG	Blätter: 0,009 mg/kg TG Stamm: 0,01 mg/kg TG Wurzel: 0,378 mg/kg TG Gesamtpflanze: 0,098 mg/kg TG		Blätter: 0,005 Stamm: 0,006 Wurzel: 0,22 Gesamtpflanze: 0,06		

Hexachlorbenzol, CAS Nr. 118-74-1

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	Konzentration (Boden)	Konzentration (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Kommentar	Literatur
Freilandversuch mit Kleinstlysimetern (25 cm Höhe x 22 cm Durchmesser); Ernte nach Vegetationsperiode i.e. 14 Wochen nach Applikation	7,4% Ton, 7% Schluff 85,6% Sand; pH-Wert: 5,7.	Tabak	3,046 mg/kg TG	Blätter: 0,01 mg/kg TG Stamm: 0,017 mg/kg TG Wurzel: 0,494 mg/kg TG Gesamtpflanze: 0,13 mg/kg TG		Blätter: 0,003 Stamm: 0,006 Wurzel: 0,16 Gesamtpflanze: 0,04		
Exsikkatorversuch	Partikelgrößenverteilung: < 0,002 mm: 6,8% 0,002-0,02 mm: 9,6% 0,02-0,2 mm: 30,1% > 0,2 mm: 53,5% Corg: 2,89% PH-Wert: 6,9 Wassergehalt: 20%	Weizen			1,9 (Boden luftgetrocknet)			Kloskowski, Scheunert, Klein und Korte, 1981

ANHANG II

Kondensierter Überblick als Zusatzinformation: ausgewählte gemessene Umweltkonzentrationen und Verbraucherbelastungen

Entnommen aus:

Report to EEA /ESF: Chemicals in soil, food and consumer products: What we do, What we know, What we need to be concerned about What we need to do;

Authors: Dr. M. Herrchen, Dr. M. Klein, Prof. W. Klein, Dr. P. Lepper, Dr. A. Wenzel; Fraunhofer-Institute for Environmental Chemistry and Ecotoxicology (Fh-IUCT); Prof. J. Tarazona, Laboratory of Ecotoxicology (CIT-INIA), Carretera de la Coruna Km 7,28140 Madrid, Spain; Mrs. E. Counil, Dr. Ph. Verger; Direction Scientifique – Nutrition Humaine et Sécurité Alimentaire (INRA), 147, rue de l'Université, 75338 Paris Cedex 07, France ,
June 2001

Kondensierter Überblick als Zusatzinformation: ausgewählte gemessene Umweltkonzentrationen

Kompartiment	Konzentration	Land	Jahr
Boden			
Agricultural soil (up to 1 m depth)	3 – 5 µg/kg dw	Germany	1986/88
Grassland, industrialized area	< 0,2 – 9 µg/kg dw	Germany	1990
Floated soil (Rhine), upper 2 cm	54 µg/kg dw	Germany	1990
Sewage sludge amended soil	2 – 52 µg/kg dw	Germany	1987
Agricultural soil, amended by HCB containing pesticides	90 – 600 µg/kg dw	The Netherlands, Belgium, Denmark	before 1981
Agricultural soil, application of HCB containing pesticides discontinued 3 years prior to analysis, application over a period of 11 years	350 µg/kg dw (mean)	Denmark	1972
Farming area	5,1 – 89 µg/kg dw	The Netherlands	
	5,1 µg/ kg dw (mean)	Sweden	before 1985
Remote area (giants montain)	3,25 µg/kg dw	Czech/Polish Border	before 1994
Forest soil	2,2-7,3 µg/kg dw	Germany	Before 1997
Grassland	0,2-12,1 µg/kg dw	Germany	1997
Agricultural soil	0,5-13,1 µg/kg dw	Germany	1997
Altlasten	0,3 – 339 µg/kg dw	Germany	1989
Klärschlamm			
Klärschlamm bei landwirtschaftl. Verwertung	0,014 mg/kg TM	Deutschland	1992
Klärschlamm bei landwirtschaftl. Verwertung	0,01 – 0,22 mg/kg TM	Deutschland	1994
Air (outdoor)			
Ambient air, not specified	0,05 – 0,234 ng/m ³	Norway	1982
Ambient air, not specified	0,054 - > 0,165 ng/m ³	Sweden	1987
Ambient air, not specified	0,3 – 2,5 ng/m ³	West Germany	1986-87
Near organochlorine compounds factory	11 – 44 ng/m ³	Spain	1994
Hospital, urban	0,25 – 0,4 ng/m ³	Spain	1994
	< 0,48 ng/m ³	The Netherlands	1979-81

Kondensierter Überblick als Zusatzinformation: ausgewählte gemessene Verbraucherbelastungen

Gewebe, Quelle	Verbraucher	Gemessenes Datum	Land	Jahr
Menschliches Gewebe				
Blood serum	General population living near an electrochemical factory	17,0 ng/ml (geometric mean)	Spain	1999
	General population	0,33 – 2,66 µg/kg	Germany	?
	Near organochlorine cpds.	7,5 – 69 µg/l	Spain	1992
	General poluation	0,7 – 19,7 µg/l	Spain	1993-94
Whole blood fat	General population	1,1 – 5,7 µg/l	Germany	?
	General population	2,9 – 8,2 mg/kg fat	Germany	1970
		0,05 – 0,2 mg/kg fat	United Kingdom	1969 - 83
		0,0023 – 1,02 mg/kg fat	Italy	1973 - 84
		2,99 mg/kg fat	Spain	1985/87
		0,11 mg/kg fat	Finland	1985/86
		Adipose tissue	General population	0,083 – 0,753 mg/kg ww
	0,491 mg/kg ww		Italy	1973-74
	0,38 mg/kg ww (median)		The Netherlands	1986
	0,42 – 12, 53 mg/kg (lipid basis)		Spain	1991
	0,03 – 0,32 mg/kg ww		United Kingdom	1982-83
Breast milk			0,002 mg/kg whole milk	Finland
		0,00004 – 0,008 mg/kg whole milk	France	1990-91
		0,0074 mg/kg	Germany	1991
		0,004 – 0,009 mg/kg	Italy	1987
		0,008 mg/kg	The Netherlands	1983
		0,0007 mg/kg	Norway	1991
		0,037 – 0,073 mg/kg	Spain	1990-91
		0,0017 mg/kg	Sweden	1986-87
		< 0,001 – 0,005 mg/kg	United Kingdom	1989-91
	Nahrungsmittel			
Milk	General population	0,088 – 0,45 µg/kg	Germany	1992
		0,6 µg/kg	United Kingdom	1994
		4,1 µg/kg	Italy	1971/72
		5 µg/kg	France	1989
		33 µg/kg	Austria	1985/86

Hexachlorbenzol, CAS Nr. 118-74-1

Gewebe, Quelle	Verbraucher	Gemessenes Datum	Land	Jahr
butter	General population	2,32 – 6,88 µg/kg	Germany	1992
		133 µg/kg (mean)	Italy	1971/72
		315 µg/kg	Spain	< 1986
Cheese	General population	2,16 – 3,7 µg/kg	Germany	1991
		3,33 µg/kg	United Kingdom	1994
Vegetables, cereals, potatoes	General population	0,004-3,35 µg/kg	United Kingdom	1994
		n.d. – 40 µg/kg	Germany	1978 - 82
Meat (raw, grilled, roasted)	General population	1,2 – 14,6 µg/kg	Spain	1993
		10 µg/kg	United Kingdom	1994
		1,9 – 11,8 µg/kg	Germany (area of former GDR)	1990
Fish	General population	2 – 22 µg/kg	United Kingdom	1994

1. Allgemeines

Der Ausdruck „Nonylphenol“ repräsentiert eine Anzahl von Isomere, die sich durch die Verzweigung der Nonylgruppe oder durch ihre Stellung am Phenolring voneinander unterscheiden. Eine Reihe der verschiedenen verzweigten Isomere durch eine eigene CAS-Nummer gekennzeichnet.

Nonylphenole werden zur Herstellung von Nonylphenolethoxylaten, zur Produktion von Harzen, Kunststoffen und Stabilisatoren sowie zur Herstellung von Oximen verwendet. Nonylphenol kann während der Herstellung und Verarbeitung über Abfallströme in die Umwelt gelangen; jedoch sind diese Eintrittspfade von untergeordneter Bedeutung. Es gibt ein geringes Potential für eine Verbraucherexposition durch die Nutzung von Epoxidharzen. Von größerer Bedeutung in Hinblick auf die Umwelt- und Verbraucherexposition sind Nonylphenolethoxylate (NPEOs), die vermutlich die Hauptursache für positive Nonylphenol-Befunde in der Umwelt darstellen, da Nonylphenol eines der Hauptabbauprodukte der Nonylphenolethoxylate ist. Da die Herstellung von Nonylphenolethoxylaten wesentliches Anwendungsfeld von Nonylphenol ist, sollten die Ethoxylate, ihre Nutzung und Anwendung sowie ihr Verhalten in der Umwelt bei einer Bewertung des Nonylphenols vollständig mit berücksichtigt werden.

Die Nutzung von Nonylphenolethoxylaten ist eine vielfache. Hauptanwendungsfelder sind die Pflanzenschutzmittelindustrie, die chemische Industrie, die Elektronikindustrie, aber auch Anwendungen in der Metallgewinnung und -verarbeitung, in der Mineralölindustrie, in der Polymerindustrie, in der Textilherstellung, bei der Herstellung von Farben und Lacken und nicht zuletzt im privaten und öffentlichen Sektor sind zu erwähnen.

Die Verbindungen werden in den genannten Branchen vornehmlich als Wasch- und Reinigungsmittel sowie als oberflächenaktive Substanzen (beides umfaßt etwa 90% aller Nutzungen) eingesetzt. Von untergeordneter Bedeutung sind Nutzungen als Benetzungsmittel in Formulierungen von Pflanzenschutzmitteln zur Erhöhung der Sprüheffizienz, als Oberflächenmittel bei Veterinärpharmaka (zum Beispiel: Kontrolle von Mastitis). Nonylphenolethoxylate werden außerdem zu Acrylestern gegeben, die für spezielle Oberflächen und Fasern benötigt werden.

2. Stoffeigenschaften

Folgende Tabelle gibt in der Übersicht die wichtigsten Umwelt-relevanten Stoffeigenschaften wieder:

Stoffeigenschaft	Wert
Wasserlöslichkeit	3000 mg/l
Verteilungskoeffizient ($\log P_{ow}$)	3,01
Sorptionskonstante	150 - 500
Abbau im Wasser	“inherent”
Abbau im Boden	HWZ: 42 – 126 Tage
Abbau in der Luft	HWZ: 0,3 Tage (Reaktion mit Hydroxylradikalen)

3. Herstellungsverfahren, Produktion und Verwendung

Es gibt drei verschiedene Herstellungsverfahren von Nonylphenol, die zwischen den Herstellern variieren:

1. Phenol und zugemischtes Nonen reagieren in Anwesenheit von Katalysatoren in einem Batch-Prozess.
2. Phenol und zugemischtes Nonen reagieren in Anwesenheit eines sulfonierten Ionenaustauscherharzes im Batch-Prozess.
3. Phenol und zugemischtes Nonen reagieren in Anwesenheit eines Festbett-Ionenaustauschers in einem kontinuierlichen Prozess. Die Halbwertszeit des Katalysators beträgt etwa 3 Monate.

Vier Firmen in der EU produzieren Nonylphenol. In 1997 wurden insgesamt 73,500 Tonnen hergestellt, 3,500 Tonnen wurden exportiert und 8,500 Tonnen importiert. Der Gesamtverbrauch in der EU wird auf 78,500 Tonnen geschätzt. Nonylphenol wird als chemisches Zwischenprodukt bei der Herstellung von Nonylphenolethoxylaten, Kunststoffen / Harzen, Polymerstabilisatoren und phenolischen Oximen eingesetzt. Die genutzte Menge scheint in der Zeit von 1994-97 relativ konstant zu sein.

	%	
	1994	1997
Produktion of Nonylphenolethoxylaten	54	60
Produktion von Harzen, Kunststoffen etc.	43	37
Produktion von phenolischen Oximen	3	3

4. Verteilung und Verhalten in der Umwelt

Nonylphenol kann über Abfallströme während der Produktion und Verarbeitung sowie während der industriellen, privaten und öffentlichen Nutzung in die Umwelt gelangen. Diese Quellen sind jedoch gering im Vergleich zum Eintrag über Nonylphenolethoxylate, die nach Eintritt in die Umwelt zu Nonylphenol und anderen Produkten abgebaut werden können.

Bei Produktion und Verarbeitung von Nonylphenol werden nur geringe Mengen der Verbindung in die Atmosphäre eingetragen. Dort reagiert es mit Hydroxylradikalen mit einer Halbwertszeit von etwa 0,3 Tagen. Aufgrund der Reaktionsrate ist es unwahrscheinlich, daß Nonylphenol in der Atmosphäre über weitere Strecken transportiert wird. Desweiteren ist es unwahrscheinlich, daß die Verbindung aus der Troposphäre in die Stratosphäre transportiert wird und zur Ozonzerstörung beiträgt. Haupteintragspfad ist der über Abwasser, das in der Kläranlage behandelt wird. Nonylphenol sorbiert an Klärschlamm und kann – bei Applikation gering belasteter Klärschlämme - auf landwirtschaftlich genutzte Flächen gelangen. Eine direkte Entsorgung von Nonylphenol ist unwahrscheinlich; wahrscheinlicher ist, daß die Verbindung als Bestandteil eines Produktes das aquatische oder terrestrische Kompartiment erreicht.

Da Nonylphenol als Abbauprodukt von Nonylphenolethoxylaten in der Umwelt auftreten kann, müssen die verschiedenen Phasen der Life-Cycle der Ethoxylate als Emissionsquellen berücksichtigt werden. Nonylphenol und Nonylphenolethoxylate können während der Herstellung, Formulierung und Weiterverarbeitung (zur Nutzung in den verschiedenen industriellen Bereichen), aber auch während der verschiedenen Nutzungen in die Umwelt gelangen. Die meisten der Einträge scheinen mit der Weiterverarbeitung und Nutzung, und weniger mit der Entsorgung zusammenzuhängen.

Emissionen in die Atmosphäre sind vernachlässigbar, wohingegen der Eintrag und Transport in Oberflächengewässern die Hauptroute darstellt. Nonylphenol selbst ist inherent abbaubar und wird an Böden, Sediment und Klärschlamm sorbiert. Experimentelle Studien deuten darauf hin, daß die Halbwertszeit von Nonylphenol in Böden etwa 100 Tage beträgt.

Verzweigte Nonylphenole haben voraussichtlich längere Halbwertszeiten. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, daß eine Verbraucherexposition über die terrestrische Nahrungskette stattfinden kann, wenn dies auch nicht ausreichend experimentell belegt ist. In aquatischen Organismen findet eine Biokonzentration statt; BCF-Werte von bis zu 1300 in Fischen (dieser Wert scheint jedoch eine Überschätzung zu sein, verlässlichere Meßergebnisse zeigen beispielsweise einen Wert von 741) und im Bereich von 2000 – 3000 in Muscheln sind gemessen worden. Aufgrund der niedrigeren Werte in Fischen im Vergleich zu Algen kann von geringer Biomagnifikation ausgegangen werden.

5. Bedeutung der verschiedenen Expositionspfade

Die Verbraucherexposition durch Nonylphenol sollte aufgrund der verschiedenen freiwilligen Selbstverpflichtungen zur Verminderung oder Vermeidung des Einsatzes von Nonylphenol und Nonylphenolethoxylaten niedrig sein. Die Verbindungen sind aufgrund ihres endokrinen Potentials in aktueller Diskussion, wobei der Schwerpunkt auf dem aquatischen und weniger auf dem terrestrischen Kompartiment liegt. Der Eintrag von Nonylphenol auf landwirtschaftlich genutzte Flächen durch Applikation von gering belastetem Klärschlamm als Bodenverbesserer ist jedoch ein Eintragspfad in die Umwelt, der bei der aktuellen „Klärschlammdiskussion“ erneut aufgetreten ist.

Auf der Basis einer vergleichenden Analyse der relativen Bedeutungen der verschiedenen Eintragspfade in die Umwelt und die verschiedenen Verbraucherexpositionspfade kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß:

- Unter Berücksichtigung der Halbwertszeit Böden und Klärschlämme eine Quelle der direkten und indirekten (über Nahrungsmittel) Humanexposition sein können.
- Eine Exposition über pflanzliche Nahrungsmittel kann aufgrund der Nutzung von Nonylphenoethoxylaten in Pflanzenschutz- und Tierarzneimitteln sowie aufgrund möglicher Klärschlammapplikationen nicht vollständig ausgeschlossen werden.
- Eine Exposition durch Fisch- und Meeresfrüchteverzehr kann aufgrund der Biokonzentrationsfaktors ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.
- Eine Exposition über Innenraum- oder Umgebungsluft sollte nicht auftreten.

6. Phytotoxizität

Für die Wirkung auf Pflanzen wurden folgende Daten gefunden:

Pflanze	Endpunkt	Wert	Zitat
Brassica r.	EC50	140 mg/kg	Pestemer, Günther und wick, 1991, UBA-Texte 8/91

7. Richtlinien, Grenzwerte und Risikominderungsmaßnahmen

Anmerkung: Der folgende Text ist direkt aus dem EU-Risk Assessment Bericht (Status: draft September 1998) zitiert, der in ausgezeichneter Weise einen umfassenden, aktuellen Überblick gibt. Eine zusätzliche Überprüfung der Internet-Veröffentlichungen der EU ergab keine weiteren Risikominderungsmaßnahmen. Die Meinung des CSTEE zum Risk Assessment Bericht ([http:// europa.eu.int/ comm/ food/fs/sc/sct/out54_en.html](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out54_en.html), 4. Februar 2000) ist im Stoffbericht aufgegriffen. Risikominderungsmaßnahmen sind hauptsächlich auf das aquatische Kompartiment einschließlich Klärschlamm bezogen, d.h. sie betreffen die Nutzung von Nonylphenol und Ethoxylaten als Wasch- und Reinigungsmittel sowie generell als oberflächenaktive Substanz.

“In Europe, a voluntary ban on the use of nonylphenol ethoxylates in domestic detergents has been agreed by all the major manufacturers of detergents. PARCOM Recommendation 92/8 requires Member States to achieve the phase out of nonylphenol ethoxylates in domestic detergents by 1995 and in all detergent applications by 2000.

Information has been gathered by Sweden on the implementation of PARCOM Recommendation 92/8 by a number of contracting parties. From the information obtained it appears that virtually all domestic uses of nonylphenol ethoxylates as cleaning agents have been phased out. In most countries this has been achieved by either voluntary action or as a negotiated agreement. In Switzerland the use of octylphenol ethoxylates and nonylphenol ethoxylates in washing agents and washing auxiliary substances was banned in September 1987.

The phase out of nonylphenol ethoxylates as cleaning agents for industrial uses varies between different countries. In Switzerland their use has been banned. In the Netherlands their use is reported as terminated. In Belgium use has strongly decreased, and a screening study of the use and discharge in all sectors in Belgium is due to be executed. In Sweden use of nonylphenol ethoxylates in cleaning agents was reduced by 70-80% during the period 1990-1995. This reduction is a result of both administrative actions and voluntary actions from industry.

In Germany, manufacturers and processors of nonylphenol ethoxylates entered into a voluntary agreement in January 1986 to phase-out the use of alkylphenol ethoxylates (nonylphenol and di-isobutylphenol ethoxylates) in domestic laundry detergents and cleansers as well as for detergents used in commercial laundry by the end of 1986, and in aerosol-filled cleansers and disinfectant cleansers from November 1987. They also agreed to look into possible substitution of nonylphenol ethoxylates in industrial uses (wetting agents and detergents in the textile industry by January 1989; use in leather and fur, paper, textiles and industrial cleaners by January 1992) (BUA, 1988). Based on these voluntary commitments, the use of alkylphenol ethoxylates in detergents and cleaning agents was reduced by about 85% from 1986 to 1997. Germany found that the target of a complete phase out in the area of washing and cleaning agents by 1992 was not achieved. Among the reasons given for this failure were a number of low to medium size companies involved which probably were not members of the associations having subscribed to the voluntary agreement; foreign manufacturers and importers continuing to sell products containing alkylphenols in Germany; voluntary commitments were found not to cover all areas of application; the competitive position of alkylphenols compared to alternative products.

In Finland PARCOM Recommendation 92/8 has not yet been implemented. However the amount of nonylphenol ethoxylates used in household cleaning agents has decreased sharply during the last few years but the use has not completely phased out.

In Denmark limit values for nonylphenol in sludge to be applied to farmland have been set. From 1 July 1997 the limit value for nonylphenol and nonylphenol ethoxylates (with 1 or 2 ethoxylate groups) in soil is 50 mg/kg dw. This limit value is due to be reduced on the 30 June 2000 to 10 mg/kg dw. Based upon a limited data set of effects data on terrestrial species Denmark have set a soil quality criteria for nonylphenol of 0.01 mg/kg.

In Sweden the recommended limit value for nonylphenol in sludge for agricultural use was 100 mg/kg dw this was reduced to 50 mg/kg dw in 1997.

In the UK there is not any specific legislation aimed at nonylphenol or nonylphenol ethoxylates. However, they are covered indirectly by legislation such as integrated control (IPC). Under IPC, releases are required to meet environmental quality standards (EQSs). An operational EQS has been developed for nonylphenol of 1 µg/l.

In 1976 UK industry agreed a voluntary action to phase out the use of nonylphenol ethoxylates in domestic cleaning products. This agreement covered all key manufacturers and, companies, which belonged to a recognised trade association. In 1996/97, the British Association for Cleaning Specialities (BACS) and the Soap and detergent Industry

Association (SDIA) reached a voluntary agreement to remove all alkylphenol ethoxylates from industrial and institutional detergent in 1998. This agreement does not cover solvent degreasers.”

8. Berechnung (EUSES) möglicher Konzentrationen von Nonylphenol in landwirtschaftlich genutzten Böden nach Klärschlamm-Applikation unterschiedlichen Ursprungs

Im folgenden werden für verschiedene Produktions- und Nutzungsszenarien (sowohl für Nonylphenol als auch für Nonylphenolethoxylate) Nonylphenolkonzentrationen auf landwirtschaftlichen Böden berechnet. Dabei wird davon ausgegangen, daß die bei der Produktion und Nutzung anfallenden Klärschlämme auf die landwirtschaftlichen Böden aufgebracht werden. Es wird weiterhin von einer Umsetzung der Nonylphenolethoxylate in Nonylphenol ausgegangen. Es werden ausschließlich Ergebnisse von EUSES-Modellrechnungen vorgestellt, die dem EU-Risk Assessment Bericht entnommen sind. Die verschiedenen Produktions- und Nutzungsszenarien sowie ggf. relevante Annahmen werden kurz vorgestellt und die berechneten PECs präsentiert. Die Aufstellung gibt eine Übersicht über eine mögliche Schwankungsbreite von Bodenkonzentrationen. Die Konzentrationsangaben sind nicht geeignet, unter Nutzung von Angaben zu Pflanzenkonzentrationen Boden-Pflanzen Transferkoeffizienten zu errechnen.

Nonylphenol Produktion:

$PEC_{local,agri,soil} = 0.0242 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

$PEC_{local,agri,soil} = 0.0204 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 7.94 \times 10^{-3} \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

Produktion von Nonylphenolethoxylaten:

Szenario A:

Der Klärschlamm aus der Produktionsstätte wird verbrannt. Es ist keine Information bezüglich der Klärschlammverwertung aus der öffentlichen Kläranlage erhältlich, so daß von einer Applikation auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgegangen wird (worst case Annahme):

$PEC_{local,agri,soil} = 15.5 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

$PEC_{local,agri,soil} = 13 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 5.06 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

Nonylphenol

Szenario B:

Es liegt keine Information zur Verwertung des Klärschlammes aus der Produktionsstätte XY vor, so daß von einer Applikation auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgegangen wird (worst case Annahme):

$PEC_{local,agri,soil} = 18 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

$PEC_{local,agri,soil} = 15.2 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 5.9 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

Szenario C:

Es liegt keine Information zur Verwertung des Klärschlammes aus der Produktionsstätte ZZ vor, so daß von einer Applikation auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgegangen wird (worst case Annahme):

$PEC_{local,agri,soil} = 1.27 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

$PEC_{local,agri,soil} = 1.07 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 0.416 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

Szenario D:

Es liegt keine Information zur Verwertung des Klärschlammes aus der Produktionsstätte AB vor, so daß von einer Applikation auf landwirtschaftlich genutzten Flächen ausgegangen wird (worst case Annahme):

$PEC_{local,agri,soil} = 1.17 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

$PEC_{local,agri,soil} = 0.982 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 0.382 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

Phenol/formaldehyde resins production

$PEC_{local,agri,soil} = 0.159 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

$PEC_{local,agri,soil} = 0.134 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 0.0522 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

Nutzung als Plastik Stabilisatoren:

$PEC_{local,agri,soil} = 0.17 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

$PEC_{local,agri,soil} = 0.143 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 0.0555 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

Industrielle Reinigung:

$PEC_{local,agri,soil} = 21.9 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

Nonylphenol

$PEC_{local,agri,soil} = 18.5 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 7.18 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

Leder Industrie

$PEC_{local,agri,soil} = 14.3, 71.6 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

$PEC_{local,agri,soil} = 12.1, 60.3 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 4.68, 23.4 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

Nutzung in der Polymerindustrie

$PEC_{local,agri,soil} = 1.06 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

$PEC_{local,agri,soil} = 0.893 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 0.347 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

Nutzung in der Farbenindustrie

$PEC_{local,agri,soil} = 0.0106 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 30 days)}$

$PEC_{local,agri,soil} = 0.00894 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

$PEC_{local,grassland,soil} = 0.00348 \text{ mg/kg wet wt. (averaged over 180 days)}$

9. Informationen zur Berechnung von Transferkoeffizienten für den Pfad Boden – Pflanze und deren Bewertung

- Es liegt lediglich eine Literaturstelle vor, die den Transfer vom Boden in die Pflanze experimentell erhebt. In [Bokern et al., 1998] wird kein Klärschlamm appliziert, sondern es werden 4-wöchige Setzlinge von Tomatenpflanzen und Gartenmelde in 1,2 l Plexiglasbehälter mit Chernosom, der mit 5 und 10 ppm Nonylphenol kontaminiert ist, übertragen. Die Wurzeln und oberirdischen Pflanzenteile werden durch eine luftdichte Folie von einander getrennt, so daß kontrollierte Begasung und ein Auffangen von $^{14}\text{CO}_2$ möglich ist.
Nach 21 Tagen wurden die Pflanzen geerntet. Boden, Wurzeln und oberirdische Pflanzenteile wurden gefriergetrocknet und sowohl Boden- und Pflanzenextrakte als auch nicht-extrahierte Boden- und Pflanzenteile wurden auf ^{14}C hin analysiert.
Die prozentualen Anteile an ^{14}C im Boden und in der Pflanze wurden in der Literaturstelle angegeben. Es fehlen jedoch Angaben, die eine Umrechnung zur Berechnung der Transferkoeffizienten ermöglichen würden.
Die Autoren schreiben in ihrer Diskussion: “Beide getestete Pflanzen nahmen Nonylphenol bei beiden Bodenkonzentrationen auf, wobei die aufgenommenen Mengen nach 21 Tagen 1,5% der applizierten Radioaktivität nicht überschritten. Auch wenn lediglich geringe Mengen aufgenommen wurden, sind diese sowohl relativ als auch

absolut gesehen von der Ausgangskonzentration im Boden abhängig. Weiterhin ist festzustellen, daß Nonylphenol innerhalb der Pflanze transportiert wird; eine Re-Fixation von $^{14}\text{CO}_2$ kann aufgrund des Versuchsaufbaus ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse gelten für das geschilderte experimentelle Labordesign; in Hinblick auf den Boden-Pflanzen Transfer unter Freiland sind keine Ergebnisse bekannt.” (freie Übersetzung durch den Projektnehmer).

Nonylphenol

ANHANG I

Daten zur Berechnung von Transferkoeffizienten für den Pfad Boden - Pflanze

Nonylphenol

Versuchsdesign	Boden- und Bodenparameter	Pflanze	% Radioaktivität (Boden)	% Radioaktivität (Pflanze)	Transferkoeffizient Pflanze <i>FG</i> / Boden <i>TG</i>	Transferkoeffizient Pflanze <i>TG</i> / Boden <i>TG</i>	Literatur
Geschlossener Plexiglaskontainer von 1,2 l gefüllt mit kontaminiertem Boden. Boden ist abgedeckt, ¹⁴ CO ₂ wird aufgefangen	Chernosom	Tomate	64,8 (5 ppm) 57,5 (10 ppm) 62,0 (Kontrolle)	Wurzeln: 0,1 (5 ppm) 0,12 (10 ppm) Oberirdische Pflanzenteile: 0,15 (5 ppm) 0,25 (10 ppm)			Bokern, Raid und Harms, 1998
Geschlossener Plexiglaskontainer von 1,2 l gefüllt mit kontaminiertem Boden. Boden ist abgedeckt, ¹⁴ CO ₂ wird aufgefangen	Chernosom	Gartenmelde	48,9 (5 ppm) 62,5 (10 ppm) 49,0 (Kontrolle)	Wurzeln: 0,33 (5 ppm) 0,55 (10 ppm) Oberirdische Pflanzenteile: 0,49 (5 ppm) 0,69 (10 ppm)			

ANHANG II

Kondensierter Überblick als Zusatzinformation: ausgewählte gemessene Umweltkonzentrationen und Verbraucherbelastungen

Entnommen aus:

Report to EEA /ESF: Chemicals in soil, food and consumer products: What we do, What we know,
What we need to be concerned about What we need to do;

Authors: Dr. M. Herrchen, Dr. M. Klein, Prof. W. Klein, Dr. P. Lepper, Dr. A. Wenzel; Fraunhofer-
Institute for Environmental Chemistry and Ecotoxicology (Fh-IUCT); Prof. J. Tarazona, Laboratory of
Ecotoxicology (CIT-INIA), Carretera de la Coruna Km 7,28140 Madrid, Spain; Mrs. E. Counil, Dr.
Ph. Verger; Direction Scientifique – Nutrition Humaine et Sécurité Alimentaire (INRA), 147, rue de
l'Université, 75338 Paris Cedex 07, France ,
June 2001

Kondensierter Überblick als Zusatzinformation: ausgewählte gemessene Umweltkonzentrationen

Kompartiment	berechnete Konzentrationen	gemessene Konzentrationen	Land	Jahr
Sediment				
Different locations, not specified		< 2,9 – 2960 µg/kg	USA	1992
River Glatt		0,51 – 5,61 mg/kg	Switzerland	1994
Downstream a pulp and paper mill outflow		0,29 – 1,28 mg/kg	Canada	1995
Near outflow of a sewage treatment plant		1,29 – 41,1 mg/kg	Canada	1995
Lagoon of Venice		5 – 42 µg/kg (dry weight)	Italy	1990
Lake, Eastern Finland, 1 km from sewage treatment plant		180 – 980 µg/kg (dry weight)	Finland	1996
Various locations		22 – 14827 µg/kg (dry weight)	Germany	1991
Lake Bodensee		< 3 – 214 mg/kg (dry weight)	Germany	1991
Klärschlamm				
Sludge amended soil, application 4-6 times per year, application rate 13,5 t/ha a.		Initial conc.: 4,7 mg/kg dw After 322 days: 0,46 mg/kg dw	Italy	1992
NPEOs in compost based on household wastes		780 µg/kg dw	Denmark	1996 (?)
Cattle slurry, conventional farm		1050 µg/kg dw	Denmark	1996 (?)
Cattle slurry, organic farm		1160 µg/kg dw	Denmark	1996 (?)
Klärschlamm		27 mg/kg TG (Mittelwert)	Deutschland	1994
Klärschlamm		25 mg/kg TG (Mittelwert)	Deutschland	1995
Boden				
PEC (continental, agricultural soil)	0,027 mg/kg (wet weight)			
PEC (continental, natural soil)	0,0000023 mg/kg (wet weight)			
PEC (continental, pore water)	0,00028 mg/kg (wet weight)			
PEC (regional, agricultural soil)	0,26 mg/kg (wet weight)			
PEC (regional, natural soil)	0,000015 mg/kg (wet weight)			
PEC (regional, pore water)	0,0028 mg/kg (wet weight)			
PEC (local, agricultural soil, averaged over 30 days, sludge from on-site treatment plant applied to agricul. soil) – example only	0,06 mg/kg (wet weight)			

Nonylphenol

Kompartiment	berechnete Konzentrationen	gemessene Konzentrationen	Land	Jahr
PEC (local, agricultural soil, averaged over 180 days, sludge from on-site treatment plant applied to agricul. soil) – example only	0,05 mg/kg (wet weight)			
Uncontaminated soil (NP and NPEOs)		0,007 mg/kg (clayey soil); 0,003 mg/kg sandy soil	Denmark	1996
Soil after sewage sludge application		0,3 – 1,0 mg/kg	Denmark	1996

1. Einleitung

1.1 Allgemeines

PCP wird hauptsächlich durch die schrittweise Chlorierung von Phenol in der Anwesenheit eines Katalysators produziert. Bis 1984 wurde PCP-Na durch alkalische Hydrolyse von Hexachlorbenzol synthetisiert. Seitdem wird es durch Lösen von PCP-Schuppen in Natronlauge produziert.

Die weltweite Produktion von PCP wird auf 0.000 t pro Jahr geschätzt. Wegen seinem breiten Wirkungsspektrums als Pestizid und der geringen Herstellungskosten, wurde PCP und das Na-Salz als Algizid, Bakterizid, Fungizid, Herbizid und Insektizid mit einer Vielzahl von Anwendungen in der Industrie, der Landwirtschaft und im häuslichen Bereich eingesetzt. Wegen seiner Toxizität wurde der Einsatz von PCP in mehr als dreißig Ländern eingeschränkt.

In der EU gibt es, seit in Frankreich 1992 die letzte Produktionsstätte geschlossen wurde, keine Hersteller von PCP mehr. In Deutschland, einem der größten Hersteller von PCP, wurde die Produktion, Vermarktung und die Anwendung von PCP/- Salzen bereits 1989 verboten.

Durch die Einschränkungen auf europäischer und nationaler Ebene, werden nur noch in drei Mitgliedsstaaten nennenswerte Mengen an PCP zum Holzschutz und in geringen Mengen zur Behandlung von Textilien im Militärbereich verwendet. Der Verbrauch in der EU sank im Zeitraum von 1986 bis 1994 von 8.000 auf 2.000 Tonnen. Die weltweite Produktion sank 26.000 t 1986 auf 11.000 t in 1994. Aktuell befinden sich in den U.S.A., Indien und China Produktionsstätten.

PCP enthält gefährliche Verunreinigungen wie Polychlordibenzodioxin (bis zu 0,1%) und polychlorierte Phenoxyphenole (1 bis 5 %). PCP selbst und diese Verunreinigungen tragen zu der täglichen Emission von Dioxinen in die Umwelt bei. Dioxine werden freigesetzt, wenn PCP-behandelte Produkte der Sonne ausgesetzt werden und wenn sie nach dem Gebrauch verbrannt werden. Auch PCP in Klärschlamm stellt eine Quelle für Dioxine dar.

PCP wird hauptsächlich als Holzschutzmittel eingesetzt, insbesondere im gewerblichen Bereich. Im Gesamtmarkt ist der private Gebrauch von PCP von geringer Bedeutung. Aber es ist insbesondere wegen der möglichen Gesundheitsrisiken bei der Verwendung von Holzschutzmitteln in Innenräumen von Belang.

Die ubiquitäre Verteilung von PCP kommt darin zum Ausdruck, daß es selbst in der Luft abgelegener Gebirgsgegenden nachgewiesen werden kann (0,25-0,93 ng/m³). In städtischen Ballungsgebieten wurden PCP-Luftkonzentrationen von 5,7-7,8 ng/m³ gemessen

Während in der Nähe von holzverarbeitenden Betrieben erhöhte PCP-Konzentrationen im Grundwasser (3-23 µg/L) und Oberflächenwasser (0,07-31,9 µg/L) gefunden werden können, liegt der PCP-Gehalt von Oberflächenwasser üblicherweise im Bereich von 0,1-1,0 µg/L, mit Maximalwerten von bis zu 11 µg/L. PCP-Konzentrationen bis in den mg/L-Bereich können in der Nähe von industriellen Einleitungen angetroffen werden.

Die relativ hohe Volatilität von PCP und Wasserlöslichkeit der ionisierten Form führten zu der weitverbreiteten Kontamination der Umwelt mit dieser Substanz. Abhängig vom Lösungsmittel, der Temperatur, pH und Art des Holzes können bis zu 80 % des PCP aus dem behandelten Holz innerhalb von 12 Monaten ausgasen.

Die Hauptemissionen von PCP in der Atmosphäre kamen 1992 vor (48 t pro Jahr), die hauptsächlich von behandeltem Holz stammend. Annähernd 14 Tonnen PCP pro Jahr lagern sich aus der Luft auf Boden und Wasser ab, 11,5 Tonnen stammen von PCP-behandeltem Holz.

Der Mensch ist dem PCP durch die Aufnahme von Trinkwasser (0,01-0,1 µg/L) und Nahrung (bis zu 40 µg/kg in gemischten Nahrungsmittelproben) ausgesetzt. Abgesehen von der täglichen Aufnahme (0,1-60 µg/Person pro Tag) die aus der direkten Verunreinigung der Nahrung mit PCP stammen, stellt die ständige Exposition durch Hexachlorbenzol und ähnliche Substanzen, die zu PCP umgewandelt werden können, eine wichtige Quelle dar.

Da die PCP-Konzentrationen in den Quellen (Luft, Nahrung) die aktuelle Aufnahme über die unterschiedlichen Wege nicht direkt erkennen lassen, wurden zur Abschätzung der gesamten Körperexposition Extrapolationen der Rückstandsdaten im Urin herangezogen. Mittlere oder mediane PCP-Werte liegen um 10 µg/L für die durchschnittliche Bevölkerung ohne spezielle Exposition, um 40 µg/L bei nicht beruflich exponierten Personen und bei 1 mg/L bei beruflich exponierten Menschen.

Die Bevölkerung ohne spezielle Exposition ist über die Nahrung ungefähr 6 µg/ Person und Tag, über das Trinkwasser 2 µg/ Person und Tag und über die Luft 2 µg/ Person und Tag ausgesetzt. Die Gesamtexposition der allgemeine Bevölkerung kann folglich mit bis zu 10 µg/ Person und Tag geschätzt werden (ohne Belastung durch Verbrauchsprodukte). Dieser Wert liegt weit unterhalb der Aufnahme, die auf dem ADI beruht, der von der U.S. National Academy of Science mit 180 µg/ Person und Tag vorgeschlagen wurde. Wie die verfügbaren Daten zeigen, gehen von dieser Exposition keine Gesundheitsgefahren aus.

Die verbreitete Kontamination der Umwelt mit technischem PCP muß als wichtige Quelle für PCDD und PCDF betrachtet werden.

1.2 Stoffeigenschaften

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten umweltrelevanten Stoffeigenschaften zusammengefaßt:

Chemikalisch-physikalische Eigenschaften von Pentachlorophenol

Quelle	Kennblätter (Anhang A)	HSDB-Datenbank	Komp. Stoffdatenblätter	Wild & Jones 1992
CAS-Nr.		87-86-5		
Summenformel		C ₆ HCl ₅ O		
Molekulargewicht		266,35		
Wasserlöslichkeit [g/L] bei 20 °C	0,014 g/l (20°C, pH 5), 2,0 g/l (20°C, pH 7), 8,0 g/l (20°C, pH 8),		0,014 bei pH 5 {050} 2 bei pH 7;	14 mg/L

Quelle	Kennblätter (Anhang A)	HSDB-Datenbank	Komp. Stoffdatenblätter	Wild & Jones 1992
	15,0 g/l (20°C, pH 10)		8 bei pH 8 {050}	
Dampfdruck [Pa] bei 20 °C	5,1*10 ⁻⁵ hPa		0,0029 0,0055 bei 25°C 0,0104 bei 30°C [001}	
Henry-Konstante [-]			0,028 0,212 0,344 {002} Pa m ³ /mol	1,2*10 ⁻⁴ [Ryan et al. 1988], [Wild & Jones 1992]
log K _{OW}	ca. 5 (pH 2) 3,69 (H ₂ O bidest.) ca. 3 (pH 7)		5,25 bei n=11 {001} 3,32 bei pH 7,2 {001}	5,01 [Ryan et al. 1988], [Wild & Jones 1992]
K _{OC}	s.u.		711 bei pH 6,4; 20770 bei pH 3,6 {050} abhängig von der Bodenart	
t ½ in Böden				< 10 d [Ryan et al. 1988] 38- < 100 d [Wild & Jones 1992]

1.3 Vorkommen und Verbleib in der Umwelt

Die relativ hohe Volatilität von PCP und die Wasserlöslichkeit der ionisierten Form führten zu der weitverbreiteten Kontamination der Umwelt mit dieser Substanz. Abhängig vom Lösungsmittel, der Temperatur, pH und Art des Holzes können bis zu 80 % des PCP aus dem behandelten Holz innerhalb von 12 Monaten ausgasen.

Die Adsorption und die Versickerung von PCP ist je nach Boden unterschiedlich. Die Adsorption von PCP sinkt mit steigendem pH-Wert. Die Mobilität ist deshalb in Mineralböden am höchsten und in sauren Ton- und Sandböden am höchsten.

Festes oder gelöstes PCP kann im Sonnenlicht durch Photolyse zu aromatischen (geringer chlorierte Phenole etc.) und nicht aromatischen Bruchstücken, sowie zu Salzsäure und Kohlendioxid (CO₂) zersetzt werden. Durch Bestrahlung von Na-PCP in wässriger Lösung können photochemisch Spuren von PCDD, insbesondere OCDD, entstehen.

PCP-abbauende Mikroorganismen konnten sowohl aus Boden als auch aus Wasser isoliert werden. Hoher organischer Kohlenstoffgehalt und Wassergehalt, mittlere Temperaturen und ein hoher pH-Wert begünstigen den mikrobiellen Abbau im Boden (DT₅₀ 7 – 14 Tage). Geringer Sauerstoffgehalt ist im allgemeinen ungünstig für die Biodegradierung von PCP. Es kommt zu einer höheren Persistenz in Boden (DT₅₀ 10 – 70 Tage, überflutet), Wasser (DT₅₀ 80-192 Tage, anaerobes Wasser) und Sedimenten (10 % Zersetzung innerhalb von 5 Wochen bis hin zu fast keinem Abbau). In einigen Studien konnte gezeigt werden, daß PCP durch Be-

lechtschlamm abgebaut werden kann. In großen Abwasserreinigungsanlagen ist die Abbaueffizienz allerdings oft reduziert.

Zahlreiche Metaboliten, die durch Methylierung, Acetylierung, Dechlorierung oder Hydroxylierung von PCP entstehen, konnten identifiziert werden. Von den möglichen Verbindungen scheint das Tetrachlorkatechol recht persistent zu sein. Über den verbleib der Zwischenprodukte, die beim biotischen oder abiotischen Abbau von PCP entstehen, ist bisher wenig bekannt.

Die ubiquitäre Verteilung von PCP kommt darin zum Ausdruck, daß es selbst in der Luft abgelegener Gebirgsgegenden nachgewiesen werden kann (0,25-0,93 ng/m³). In städtischen Ballungsgebieten wurden PCP-Luftkonzentrationen von 5,7-7,8 ng/m³ gemessen.

Während in der Nähe von Holzverarbeitenden Betrieben erhöhte PCP-Konzentrationen im Grundwasser (3-23 µg/L) und Oberflächenwasser (0,07-31,9 µg/L) gefunden werden können, liegt der PCP-Gehalt von Oberflächenwasser üblicherweise im Bereich von 0,1-1,0 µg/L, mit Maximalwerten von bis zu 11 µg/L. PCP-Konzentrationen bis in den mg/L-Bereich können in der Nähe von industriellen Einleitungen angetroffen werden.

Sedimente weisen im allgemeinen wesentlich höhere Konzentrationen auf als das darüber liegenden Wasser. Bodenproben von PCP- oder Pestizid-Anlagen enthalten um 100 µg/kg (DW). In der Nähe von Holzbehandlungsanlagen kann hoch kontaminierter Boden (bis zu 45,6 mg/kg TS) gefunden werden.

PCP-Rückstände in aquatischen Invertebraten und Wirbeltieren liegen im unteren µg/kg-Bereich (Frischgewicht). In Fischen aus Gewässern, welche mit Holzschutzmitteln kontaminiert waren, wurden sehr hohe Konzentrationen mit bis zu 6.400 µg/kg FG gefunden, wogegen Sedimentwühler, wie Muscheln, PCP-Werte von bis zu 143 µg/kg TG aufwiesen. Im Fischfang konnten Gehalte von 10 bis 30 mg/kg Fisch nachgewiesen werden.

1.4 Vorschriften, Grenzwerte und Risikominderungsmaßnahmen

PCP gilt als gefährlich für Mensch und Umwelt.

Die Einstufung und Kennzeichnung von PCP ist auf EU-Ebene nach Richtlinie 67/548/EEC (zuletzt durch Richtlinie 99/33/EEC erweitert) harmonisiert.

PCP wurde als Kategorie 3 Kanzerogen eingestuft, d.h. es besteht der Verdacht auf mögliche kanzerogene Effekte auf den Menschen, der jedoch auf Basis der zur Verfügung stehenden Information nicht ausreichend abgesichert werden kann.

Als Organohalogen-Verbindung wurde PCP auf die Liste I der Richtlinie 76/464/EEC (zuletzt durch Richtlinie 91/692/EEC erweitert) gesetzt. Die Liste enthält Substanzen, die in erster Linie durch Toxizität, Persistenz und Bioakkumulation bekannt sind. Mit dem Ziel einer vollständigen Eliminierung von PCP aus der aquatischen Umwelt wurden Emissionsgrenzwerte

durch die Richtlinie 86/280/EEC festgelegt und auch ein Qualitätsziel für PCP als Liste I-Stoff abgeleitet.

Die folgenden Beispiele sollen die Unterschiede der ADI-Werte, die in den verschiedenen Industrieländern festgelegt wurden (1994), illustrieren.

Deutschland	1 pg/kg/Tag
Großbritannien	1 pg/kg/Tag
Niederlande	4 pg/kg/Tag
Skandinavische Län- der	0 bis 5 pg/kg/Tag
Kanada	10 pg/kg/Tag
EU	keine Angabe

2. Verhalten in Boden und Pflanze

Aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit) ist PCP in der Umwelt mobil und verbreitet sich ubiquitär.

Je nach Bodeneigenschaften (pH-Wert, Humusgehalt, Wassergehalt, Porenvolumen etc.) und Standortverhältnissen (Klima, Hanglage, usw.) kann PCP im Boden mitunter sehr beweglich sein und ins Grundwasser verlagert werden (Stoffbericht PCP, 1996).

Das Verhalten von PCP im Boden und die Wechselwirkung mit anderen Organismen ist aufgrund seiner Stoffeigenschaften komplex und schwer voraussagbar. So spielt der pH-Wert des Bodens eine Rolle bei der Pflanzenaufnahme von PCP. Da es sich bei der Verbindung um eine schwache Säure (pK_A 4,8) handelt, liegt sie in neutralen oder alkalischen Bedingungen als Phenolat-Anion vor. Da dessen $\log K_{OW}$ mit 3,3 (pH 7,2) niedriger ist als der der protonierten freien Säure ($\log K_{OW}$ 5,2), ist das Anion möglicherweise besser für Pflanzen verfügbar, weil es weniger fest an die organische Bodenmatrix bindet (Bellin & O'Connor, 1990). Die Wasserlöslichkeit von PCP nimmt mit steigendem pH-Wert zu und in gleichem Maße sinkt die Lipophilie. Zwar steigt mit steigendem pH die Adsorbierbarkeit des PCP durch Bildung des Anions, gleichzeitig erhöht sich aber auch die Desorbierbarkeit infolge Erhöhung seiner Wasserlöslichkeit (Stoffbericht PCP, 1996).

Unter bestimmten Bedingungen ist PCP in der Umwelt als biologisch schwer abbaubar einzustufen. Sein mikrobieller Abbau konkurriert mit seiner fungiziden und bakteriziden Wirkung. Ab Konzentrationen von 2 g/kg Boden gilt PCP als bakterizid (Stoffbericht PCP, 1996). Aber auch hier sind die oben beschriebenen Mechanismen von Bedeutung, da es nur toxisch wirkt, wenn es verfügbar ist.

3. Transfer Boden-Pflanze

Scheunert et al. (1986) haben eine vergleichende Untersuchung zum Transfer von ^{14}C -PCP aus Boden in Pflanzen durchgeführt. Die Aufnahme wurde zum einen bei verschiedenen Pflanzen (Gerste und Karotte) mit verschiedenen Applikationsmengen (1 bzw. 4 ppm) in geschlossenen belüfteten Laborsystemen untersucht und zum anderen die Aufnahme durch Karotten im Labor mit einem Lysimeterversuch. Um vergleichbare Biomassen zu erreichen, dauerten die Weizenversuche 7 Tage und die Karottenversuche 21 Tage bzw. eine Wachstumsaison. Die Ergebnisse wurden in % der applizierten Radioaktivität angegeben, wobei diese ^{14}C -PCP-Äquivalente nicht qualitativ unterschieden wurden. Der angegebene Biokonzentrationsfaktor bezieht sich auf das Frischgewicht der Pflanzen und läßt sich durch die fehlenden Trockengewichtsangaben nicht umrechnen.

Tabelle: Vergleichende Untersuchung zum Transfer von PCP aus Boden in Pflanzen in geschlossenen Laborsystemen und in Freilandlysimetern (Scheunert, I., Qiao, Z., & Korte, F., 1986).

Pflanzen-art	Pflanzen-teil	Bodendaten	Boden-gehalt [% der appl. Rad.]	Pfl.-gehalt [% der appl. Rad.]	BCF (FS) [Transfer-faktor]	Quelle
Gerste 7 d	Pflanze total	32,4 % Sand 27,4 % Schluff 33,6 % Ton Corg 2,06 % pH 6,4 H ₂ O 20 %	75,54% von 1 ppm 89,53% von 4 ppm	3,07% von 1 ppm 0,83 % von 4 ppm	2,05 0,48	Labor
	Blätter		75,54% von 1 ppm 89,53% von 4 ppm	2,17 % von 1 ppm 0,57 % von 4 ppm	- -	
Karotte	Pflanze total		46,93 % von 1 ppm	6,56 % von 1 ppm	2,98	
21 d	Blätter			3,21 % von 1 ppm	-	Lysimeter
1 Saison	Pflanze total		36,4 % von 1 ppm	0,1 % von 1 ppm	0,13	
	Blätter			<0,1 % von 1 ppm	-	

Sie ziehen folgende Schlüsse: Die ^{14}C -Aufnahme im Laborversuch durch die Blätter war gleich hoch oder höher als über die Wurzel. Bei den Karottenversuchen ist durch die beginnende Mineralisierung nicht auszuschließen, daß $^{14}\text{CO}_2$ aufgenommen wurde und nicht ^{14}C -PCP. Die Gerstenversuche zeigen, daß die Aufnahme negativ mit der Bodenkonzentration korreliert ist. Die Lysimeterversuche zeigen ein ganz anderes Bild. Der größte Teil des ^{14}C -PCP hatte sich über die Vegetationsperiode verflüchtigt und die Aufnahme in Karottenpflanzen war kaum nachweisbar.

In einer Gewächshausstudie untersuchten **Bellin & O'Connor** (1990) den Effekt von Klärschlamm auf die ^{14}C -PCP-Aufnahme durch verschiedene Pflanzen. Als Testpflanzen wurden Rohr-Schwingel (*Festuca arundinacea* Schreb.), Salat (*Lactuca sativa* L.), Karotte (*Daucus carota* L.) und Chili-Pfeffer (*Capsicum annum* L.) verwendet. Diese wurden auf zwei ver-

schiedene (nicht näher charakterisierte) Böden mit unterschiedlichen Gehalten an PCP-freiem Klärschlamm und unterschiedlichen ^{14}C -PCP-Konzentrationen getestet. Die Versuchsdauer betrug zwischen 34 und 115 d. Bei der Analytik wurde zwischen aufgenommenem ^{14}C gesamt, PCP-Metaboliten und PCP unterschieden. Die Transferfaktoren für die einzelnen Fraktionen wurden auf Basis der anfänglichen Bodenkonzentration und der Pflanzen-Trockengewichte berechnet. Für die Konzentrationen in den Pflanzen wurden keine Angaben gemacht. Auf die Darstellung der Ergebnisse der Chili- und Salat-Versuche wird hier verzichtet.

Tabelle: Gewächshausstudie zur Aufnahme von ^{14}C -PCP aus zwei Böden, die in unterschiedlichen Konzentrationen Klärschlamm und PCP enthalten, mit vier verschiedene Pflanzen (Bellin & O'Connor, 1990).

Pflanzen-art	Pflanzen-teil	Bodendaten Klärschlamm- gehalt [g/kg TS]	Boden-gehalt [mg/kg TS]	Pfl.- gehalt [mg/kg TS]	Transferfaktor	Quelle
Rohr- Schwingel (<i>Festuca a- rundinacea</i>)	ganze Pflanze	sandiger Lehm, pH 8,3				34 d
		0	0,6 / 5,1	-	0,77 / 1,54	
		10	0,6 / 5,1	-	1,18 / 2,25	
		20	0,06 / 5,1	-	0,84 / 2,18	42 d
		toniger Lehm, pH 7,8				
		0	0,6 / 5,1	-	1,32 / 0,96	
Karotte (<i>Daucus caro- ta</i> L.)	ganze Pflanze	sandiger Lehm, pH 8,3				79 d
		0	0,6 / 5,1	-	0,06 / 1,09	
		10	0,6 / 5,1	-	0,04 / 0,23	
		20	0,06 / 5,1	-	0,03 / 0,28	
		toniger Lehm, pH 7,8				
		0	0,6 / 5,1	-	0,41 / 0,22	
		10	0,6 / 5,1	-	0,45 / 0,10	
		20	0,6 / 5,1	-	0,20 / 0,13	
	Wurzel- rinde	0	0,6 / 5,1	-	1,22 / 0,48	
		10	0,6 / 5,1	-	1,34 / 0,35	
		20	0,06 / 5,1	-	1,32 / 0,33	
		0	0,6 / 5,1	-	1,71 / 0,27	
		10	0,6 / 5,1	-	2,09 / 0,37	
		20	0,6 / 5,1	-	1,63 / 0,42	

Mit steigenden Gehalt an C_{org} nimmt die PCP-Aufnahme ab. Die Transferfaktoren auf Basis des ^{14}C -Gehalts waren für alle Versuchsansätze gering. In Bezug auf den Gehalt von intaktem PCP in den Pflanzen lagen alle Transferfaktoren bei einem Wert unter 0,01. Da es unwahrscheinlich erscheint, daß PCP ohne Metabolisierung oder Konjugation an hydrophile Substanzen in den Pflanzen vorliegen kann, bleiben diese Werte in der vorliegenden Zusammenfassung unberücksichtigt. Die geringe PCP-Aufnahme (^{14}C) in Pflanzen wird auf die schnelle mikrobielle Metabolisierung zurückgeführt, die dem Transfer zuvorkommt. Eine lange Halbwertszeit und geringe mikrobielle Aktivität im Boden erhöhen den potentiellen Transfer. Die Autoren sehen in dem geringen Transfer von PCP aus Klärschlamm in Pflanzen keine Gefahr für eine Anreicherung in der Nahrungskette.

Ferro et al. (1994) untersuchten die Mineralisierung von ^{14}C -PCP in geschlossenen und belüfteten Gefäßen mit und ohne Quecke (*Agropyron desertorum*, „Hycrest“ crested wheat-

wheatgrass), einer hier nicht heimischen Süßgras-Art. Dabei wurde auch die Aufnahme in die Pflanzen gemessen und der Transfer auf Trockenmasse-Basis bestimmt. Innerhalb einer Versuchsdauer von 155 Tagen wurden die Blätter von 8-10 Pflanzen mehrfach geerntet und neue Pflanzen gesät. Die Wurzeln wurden erst nach Versuchsende isoliert, aber nicht von dem anhaftenden Rhizosphärenboden befreit, so daß in dieser Fraktion 5,1 g (von insgesamt 6,6 g) Boden enthalten waren. Die Anfangskonzentration betrug 104 mg/kg Trockenboden. Die Aufnahme von $^{14}\text{CO}_2$ und flüchtigen ^{14}C -PCP-Metaboliten über die Blätter wurde durch den Versuchsaufbau vermieden. Nach Versuchsende hatten die Pflanzen 36 % der applizierten Radioaktivität aufgenommen, 22 % wurden mineralisiert, weniger als 2 % hatten sich verflüchtigt und 31 % verblieben im Boden. Die Transferfaktoren der Sprosse wurden für jeden Erntetermin separat ermittelt. Sie beziehen sich auf die Pflanzentrockenmasse und können somit direkt übernommen werden. Der Transferfaktor für die gesamten Sprosse wurde nachträglich berechnet (fett hervorgehoben).

Tabelle: Aufnahmestudie zu ^{14}C -PCP in geschlossenen belüfteten Laborsystemen mit einer Quecke-Art über 155 Tage. Während des Versuchs wurden die Blätter mehrfach geerntet und erneut Pflanzen ausgesät. Die Transferfaktoren wurden aus dem Quotient ^{14}C -Gehalt in den Pflanzen (dpm/g TS) und der Ausgangskonzentration im Boden (78.000 dpm/g TS) berechnet (Ferro et al., 1994).

Pflanzen-art	Pflanzenteil	Boden-daten	Boden-gehalt [mg/kg TS]	Pfl.-gehalt [mg/kg TS]	Transfer-faktor	Quelle
Quecke (<i>Agropyron desertorum</i>) „crested wheat-grass“	Wurzeln 6,6 gTS	75 % Sand 19 % Schluff	30,7 % 31,93	21,3 % 22,15	0,69	Ausgangs-konz. Boden 104 mg/kg TS (78.000 dpm/kg TS)
	Blätter	6 % Ton		dpm*10 ⁶		
	(1) 0,5 g TS	Corg 0,6 %		0,48 dpm	12,3	
	(2) 0,3 g TS	pH 7,2		0,03 dpm	1,3	
	(3) 0,4 g TS	CEC 69		0,04 dpm	1,3	
	(4) 1,2 g TS	meq/kg		0,17 dpm	1,8	
	(5) 0,5 g TS	FC 10 % grav.		0,03 dpm	0,8	
	(6) 1,5 g TS	H ₂ O		0,04 dpm	0,3	
	Summe: 4,4 g TS			0,79 dpm	2,3	

Ein Vergleich der Transferfaktoren zeigt, daß die ersten Blätter 40-mal mehr PCP aufgenommen hatten als die später geernteten. Sie waren zunächst kräftig gewachsen, dann aber abgestorben, was auf die Toxizität des PCP zurückgeführt wurde. Die sinkenden Transferfaktoren und die nachlassende Toxizität werden auf die fortschreitende Metabolisierung bzw. fortschreitende Bindung an die organische Bodenmatrix zurückgeführt.

Die PCP-Konzentration im Versuchsansatz von **Ferro et al.** (1994) lag um das 10-fache höher als in den Versuchen von **Bellin & O'Connor** (1990). Die unterschiedlichen Ergebnisse bezüglich der Aufnahmen können möglicherweise darauf zurückzuführen sein, daß die mikrobielle Aktivität durch das toxische PCP reduziert war und damit die Pflanzenaufnahme dominierte.

Casterline et al. (1985) konnten die Aufnahmen von intaktem PCP in Spinat und Soja aus saurem Boden nachweisen. Hier wurden BCF (FS) von >>1 (1-10) in Spinatpflanzen, Sojapflanzen und –wurzeln gemessen. Ausgangskonzentration des PCP betrug 4 bzw. 5,4 (Spinat) mg/kg TS. Die Halbwertszeit des PCP im Boden war mit 25 d recht groß. Bei **Bellin &**

O'Connor (1990) betrug sie nur 10 d. Die Mikroorganismenaktivität war durch vorangegangene Sterilisation und den pH von $< 5,5$ vermindert. (Daten nicht dargestellt.)

4. Schlußfolgerungen zum Transfer

Die folgende Schlußfolgerungen können für PCP auf der Grundlage der vorgestellten wissenschaftlichen Ergebnisse gezogen werden:

- Biokonzentrationsfaktoren, die unter Kurzzeit-Laborbedingungen ermittelt wurden lassen sich nicht mit Werten, die unter Langzeitbedingungen im Freiland ermittelt wurden, vergleichen. Eine Extrapolierung aus Kurzzeitversuchen ist nicht möglich **Scheunert et al.** (1986).
- bei einer PCP-Konzentration im Boden unterhalb von ≈ 10 mg/kg ist die Verbindung wenig verfügbar für Pflanzen, da sie dann rasch von Mikroorganismen metabolisiert wird (Bellin & O'Connor, 1990). In höheren Konzentrationen, die für Mikroorganismen toxisch sind, wurde bei verschiedenen Pflanzenarten eine PCP-Aufnahme beobachtet.
- Auch der Boden pH spielt eine Rolle bei der Pflanzenaufnahme von PCP. Da es sich bei der Verbindung um eine schwache Säure (pK_A 4,8) handelt, liegt sie in neutralen oder alkalischen Bedingungen als Phenolat-Anion vor. Da dessen $\log K_{OW}$ mit 3,3 (pH 7,2) niedriger ist als der der protonierten freien Säure ($\log K_{OW}$ 5,2), ist das Anion möglicherweise besser für Pflanzen verfügbar, weil es weniger fest an die organische Bodenmatrix bindet (Bellin & O'Connor, 1990).
- Der Bewuchs mit Pflanzen fördert die Abnahme von PCP im Boden. Dies liegt zum einen an der direkten Aufnahme der Kontamination durch die Pflanzen, zum anderen an der Förderung der Mineralisierung durch Mikroorganismen-Aktivität. Dieser Effekt wird in der Bodensanierung genutzt. Unter dem landwirtschaftlichen Aspekt bedeutet dies, daß es zu einer Anreicherung in der Nahrungskette kommen kann (Ferro et al., 1994). Neben der Toxizität von PCP selbst, ist auch die mutagene Wirkung einiger PCP-Metabolite bekannt.
- Der Biokonzentrationsfaktor von intaktem PCP war in allen untersuchten Pflanzen $< 0,01$. Die Aufnahme ist also sehr gering und eine Anreicherung in der Nahrungskette ist bei diesen alkalischen Böden nicht zu erwarten (Bellin & O'Connor, 1990).

ANHANG II

Kondensierter Überblick als Zusatzinformation: ausgewählte gemessene Umweltkonzentrationen und Verbraucherbelastungen

Entnommen aus:

Report to EEA /ESF: Chemicals in soil, food and consumer products: What we do, What we know, What we need to be concerned about What we need to do;
Authors: Dr. M. Herrchen, Dr. M. Klein, Prof. W. Klein, Dr. P. Lepper, Dr. A. Wenzel;
Fraunhofer-Institute for Environmental Chemistry and Ecotoxicology (Fh-IUCT); Prof. J. Tarazona, Laboratory of Ecotoxicology (CIT-INIA), Carretera de la Coruna Km 7,28140 Madrid, Spain; Mrs. E. Counil, Dr. Ph. Verger; Direction Scientifique – Nutrition Humaine et Sécurité Alimentaire (INRA), 147, rue de l'Université, 75338 Paris Cedex 07, France ,
June 2001

Zusammenfassender Überblick: gemessene Umwelt-Konzentrationen

Bereich	Gemessene Konzentrationen	Land	Jahr
Boden			
Nachbarschaft einer PCP-Produktionsstätte	25-40 µg/kg bei 0-10 cm, 33-184 µg/kg bei 20-30 cm (Trockengewicht)	Schweiz	1983
Nachbarschaft einer Sägemühle	45.6 mg/kg bei 0-5 cm, 1 mg/kg bei 80-100 cm (Frischgewicht)	Finnland	1984
Gelände eines ehem. Pestizidproduzenten	< 50 µg/kg	Kanada	1980
Ackerboden	100 µg/kg	Deutschland	1981
Böden in der Nähe von PCP-behandelten Pfählen	658 mg/kg (2.5 cm), 3.4 mg/kg (30.5 cm), 0.26 mg/kg (152 cm)	USA	1976
Außenluft			
abgelegene Gebirgsregionen	0.25 – 0.93 ng/m ³	Bolivien	1977
besiedeltes Gebiet	5.7 – 7.8 ng/m ³	Belgien	1977
Niederschlag			
Regen von verschiedenen Gegenden	0.002 – 0.3 µg/L	Kanada, Hawaii, Deutschland	
Schnee	0.15 – 0.98 µg/L	Finnland	
Oberflächenwasser			
Weser (Fluß and Mündung)	0.05 – 0.5 µg/L	Deutschland	1978
Ruhr (Fluß)	0.1 – 0.2 µg/L	Deutschland	1978

Bereich	Gemessene Konzentrationen	Land	Jahr
Rhein (Fluß, Köln)	0.18 µg/L	Deutschland	1978
Rhein (Fluß)	2.4 µg/L (Maximum)		1976
Rhein (Fluß)	11.0 µg/L (Maximum)		
Meuse (Fluß)	1.4 µg/L (Maximum)		
Meuse (Fluß)	10.0 µg/L (Maximum)		
Wassertiere	Bight		
Schwamm	1.9 – 13 µg/kg	Finnland	1978
Muschel	1.7 – 5.6 µg/kg	Finnland	1978
Schwamm	1.9 – 13 µg/kg	Finnland	1978
Sagartia troglodytes	2.7 – 7 µg/kg feucht	Deutschland	1976-77
essb. Muschel	266-133 000 µg/kg (Median: 800) trocken	Deutschland	1980-81

Vergleichender Überblick: gemessene Verbraucher-Exposition

Quelle	Verbraucher	Messwerte	Land	Jahr
Menschl. Gewebe				
Urin	Innenraumanwendung von PCP	0.030-0.150 mg/L	Schweiz	1979
Serum	Bewohner PCP-belasteter Häuser	1.126 mg/L	USA	1980
Urin	Bewohner PCP-belasteter Häuser	0.084	USA	1980
Urin	“normale” Bevölkerung	0.03 mg/L	Deutschland	1980
Serum	“normale” Bevölkerung	1.32 mg/L	Deutschland	1980
Urin	Innenraumanwendung (m < 18 Jahre)	0.047 mg/L	Deutschland	1980
Urin	Innenraumanwendung (m > 18 Jahre)	0.023 mg/L	Deutschland	1980
Urin	Innenraumanwendung (f < 18 Jahre)	0.033 mg/L	Deutschland	1980
Urin	Innenraumanwendung (f > 18 Jahre)	0.026 mg/L	Deutschland	1980
Blut	“normale” Bevölkerung	29.79 µg/L	Deutschland	1985
Blut	“normale” Bevölkerung	35.69 µg/L	Deutschland	1986
Blut	“normale” Bevölkerung	24.69 µg/L	Deutschland	1987
Blut	“normale” Bevölkerung	16.74 µg/L	Deutschland	1988
Blut	“normale” Bevölkerung	12.18 µg/L	Deutschland	1989
Blut	“normale” Bevölkerung	12.79 µg/L	Deutschland	1990
Blut	“normale” Bevölkerung	12.60 µg/L	Deutschland	1991

Quelle	Verbraucher	Messwerte	Land	Jahr
Blut	“normale” Bevölkerung	7.21 µg/L	Deutschland	1992
Blut	“normale” Bevölkerung	6.02 µg/L	Deutschland	1993
Blut	“normale” Bevölkerung	4.93 µg/L	Deutschland	1995
Blut	“normale” Bevölkerung	5.83 µg/L	Deutschland	1996
Blut	“normale” Bevölkerung	4.53 µg/L	Deutschland	1997
Blut	“normale” Bevölkerung	2.39 µg/L	Deutschland	1998

1. Allgemeines

Tributylzinnverbindungen gehören zu der Gruppe der Organozinnverbindungen welche bis auf das Methylzinn immer anthropogenen Ursprungs sind. Alle Organozinnverbindungen zeichnen sich durch eine hohe Toxizität aus und wirken sowohl bakterizid, algizid, fungizid als auch akarizid. Organozinnverbindungen werden hauptsächlich im Pflanzenschutz als Biozide eingesetzt. Außerdem finden sie Anwendung als PVC-Stabilisatoren, als Holzschutzmittel, Desinfektionsmittel und in Antifouling-Produkten in der Schifffahrt. Sie werden über die Anwendung als Agrochemikalien und Antifoulinganstriche direkt in die Umweltkompartimente Boden und Wasser eingetragen. Über kommunale Abwässer gelangen sie in den Klärschlamm, wo sie sich anreichern und nicht nennenswert abgebaut werden. Durch die Verwendung TBT-belasteter Klärschlämme, die als Bodenverbesserer ausgebracht werden gelangen die Verbindungen in den Boden.

Das Verhalten im Boden ist bisher wenig untersucht, aber in aquatischen Systemen gehört TBT zu den wohl toxischsten Verbindungen. Ende der siebziger Jahre wurde an marinen Schnecken und Muscheln die hormonelle Wirksamkeit der Organozinnverbindungen beobachtet. Ganze Populationen waren von Vermännlichung betroffen, was bis zur Sterilität reichte. Durch die Behandlung von Schiffsrümpfen mit Antifouling-Anstrichen werden die darin enthaltenen Triorganozinnverbindungen kontinuierlich in geringen Konzentrationen ins Wasser abgegeben. Selbstschleifende Farben können über lange Zeiträume zwischen 2,4 und 12 µg TBT/cm²/Tag freisetzen. Die höchsten Konzentrationen an zinnorganischen Verbindungen im Wasser, Sediment und in Lebewesen werden in der Nähe von Handels- und Sportboothäfen, sowie in der Nähe von Dockaktivitäten (Werften etc.) festgestellt. 1989 wurde in Deutschland die Verwendung zinnorganischer Verbindungen zur Bewuchsverhinderung von Schiffen bis 25 m Länge verboten. Die TBT-Belastung in der Nord- und Ostsee hat trotz diesen Verbots nicht nachgelassen.

Auch für höhere Organismen ist TBT gefährlich. Es wirkt nicht nur als allgemeines und Stoffwechselgift, sondern schädigt auch Membranen. In der Literatur wurden teratogene, cancerogene und mutagene Wirkungen dieser Verbindung beschrieben und es gibt Hinweise auf immuno- und neurotoxische Wirkungen. Es wird vermutet, daß TBT auch in das Hormonsystem bei Mensch und Tier eingreift.

2. Stoffeigenschaften

Folgende Tabelle gibt in der Übersicht die wichtigsten Umwelt-relevanten Stoffeigenschaften wieder:

Quelle	HSDB-Datenbank Tributylzinnhydrid
CAS-Nr.	688-73-3
Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ Sn
Molekulargewicht	291,03
Wasserlöslichkeit [µg/L] bei 20 °C	
Dampfdruck [Pa] bei 20 °C	0,024 mm Hg (est)
Henry-Konstante [-]	
log K _{OW} bei x °C	
K _{OC}	
t ½ in Böden	

3. Herstellungsverfahren, Produktion und Verwendung

Produktion/Verbrauch

Die gegenwärtige weltweite Produktion von Organozinnverbindungen beträgt etwa 30 bis 50.000 t pro Jahr. Obwohl diese Verbindungen schon seit Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt sind, begann ihre industrielle Anwendung und Produktion erst fast ein Jahrhundert später. Der in den letzten Jahrzehnten erfolgte Produktionsanstieg lief parallel mit dem Wachstum der PVC-Herstellung, 70 bis 90 % der Organozinnverbindungen werden als Stabilisatoren eingesetzt. Der Rest hauptsächlich als Biozide (UBA, 2001).

Die TBTO-Produktion in Deutschland beträgt ca. 2.000 t pro Jahr, wovon 70 % in Antifouling-Anstrichen, 20 % in Holzschutzmitteln und 10 % in der Textilausrüstung eingesetzt werden (Fent, 1996).

Verwendung

TBT findet in der PVC-Produktion als Stabilisator Anwendung, indem es gebildeten Chlorwasserstoff entfernt. In der chemischen Industrie findet es auch als Katalysator bei der Herstellung von Polyurethan- und Silikonelastomeren Anwendung.

Die bioziden Eigenschaften werden im Materialschutz, im Holzschutz, als Konservierungsmittel wasserverdünnbarer Anstriche, in schimmelfesten Anstrichen und zur Textilausrüstung ausgenutzt. Besonders hohe Umweltrelevanz hat die Anwendung als Biozid in Schiffsanstrichfarben, sogenannten Antifouling-Mitteln.

Im Agrarbereich spielt Triphenylzinn eine größere Rolle, das allerdings gleich toxische Eigenschaften besitzt wie TBT.

4. Verteilung und Verhalten in der Umwelt

Die Verwendung von TBT und anderen organischen Zinnverbindungen begann Anfang 1920er Jahre. TBT und andere Organozinnverbindungen werden über die Anwendung als Agrochemikalien und Antifoulinganstriche direkt in die Umweltkompartimente Boden und

Wasser eingetragen. Ein indirekter Eintrag erfolgt durch Verwendung als PVC-Stabilisatoren die langsam durch Materialverschleiß und Verwitterung in die Umwelt gelangen, sowie Holz- und Materialschutzmittel. Über kommunale Abwässer gelangen sie in die Abwasserreinigungsanlagen, wo sie sich im Klärschlamm anreichern und nicht nennenswert abgebaut werden. Durch die Verwendung TBT-belasteter Klärschlämme, die als Bodenverbesserer ausgebracht werden gelangen die Verbindungen in den Boden. Organozinnverbindungen lagern sich im Abwasser an suspendierte Teilchen an und werden so schon beim ersten Sedimentationsschritt in der Abwasseraufbereitung dem Wasser zu 75 % entzogen und im Schlamm angereichert. Im Klärschlamm wird TBT sowohl aerob als auch anaerob kaum abgebaut (Belebtschlamm 8 %). Durch die Sorption an Klärschlammpartikel sind die Organozinnverbindungen schlechter bioverfügbar für Mikroorganismen und werden erst nach den leichter abbaubaren Substrate mikrobiell angegriffen.

In aquatischen Systemen ist die toxische Wirkung auf Algen und kleine Meerestiere gut untersucht. Seit Anfang der siebziger Jahre erste Schädigungen von Meeresorganismen entdeckt wurden, herrscht seit 1990 Anwendungsverbot von Antifoulinganstrichen für Schiffe mit einer Rumpflänge < 25 m. Trotz diesen Verbots sind „chronische“ Konzentrationen von TBT in Oberflächengewässern nachweisbar.

Eine Verbreitung von TBT über die Gasphase ist bei der Ausbringung auf Böden oder von behandelten Oberflächen wegen des niedrigen Dampfdrucks unwahrscheinlich. Sie adsorbieren entweder sehr gut an Oberflächen oder dissoziieren pH-abhängig in wässriger Phase. Die resultierenden Kationen sind nicht flüchtig. In Sorptionsexperimenten konnte gezeigt werden, daß 72 bis 100 % des TBT an z.B. Huminsäuren, Eisenhydroxid oder suspendierte Teilchen adsorbieren. Das Adsorptionspotential steigt mit fallendem pH oder sinkendem Salzgehalt. Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Sediment liegen im Bereich von $K_D=10^2$ bis 10^5 , d.h. die Gehalte im Sediment können die Wasserkonzentrationen um das 100- bis 100.000-fache übersteigen. Die Adsorption ist jedoch relativ schwach und reversibel. Die Adsorption kann nicht als Senke angesehen werden, da TBT insbesondere für Filtrierer und benthische Organismen bioverfügbar bleibt (UBA, 2001).

Über das Verhalten von TBT im Boden, der Aufnahme in Pflanzen, den biotischen Abbau, Bioverfügbarkeit und toxische Effekte auf terrestrische Systeme ist bisher wenig bekannt und es besteht Forschungsbedarf (Fent, 1996). Auf den Boden ausgebracht wird eine rasche Zersetzung durch Photodegradation erwartet.

Klärschlamm

Über die Belastung kommunalen Abwassers mit Tributylzinnverbindungen gelangen diese auch in den Klärschlamm. Fent (1996) untersuchte die Stoffströme von TBT in verschiedenen Kläranlagen in der Schweiz. Im rohen Abwasser konnte er TBT-Konzentrationen zwischen 60 bis 220 ng/L, die zu 83-92 % an suspendierte Partikel adsorbiert vorlagen, nachweisen. Schon nach der ersten Klärstufe, dem Absetzbecken, befanden sich 75 % des TBT in der festen Phase. Bei der weiteren Behandlung des Frischschlammes bis zum Klärschlamm findet kaum Abbau von TBT statt. Die Konzentration im Klärschlamm betrug bei mehreren ver-

schiedenen Anlagen zwischen 0,28 und 1,51 mg TBT/kg Trockenmasse. Für die Schweiz hochgerechnet kommt er bei einer Ausbringung von 40-50 % des stabilisierten Schlamms auf Ackerböden zu einer Belastung von 800 kg Organozinnverbindungen im Jahr.

Die ökotoxikologischen Effekte dieser Klärschlamm-Ausbringung auf den Boden ist bisher wenig untersucht und nicht abzuschätzen.

5. Phytotoxizität

Für die Wirkung auf terrestrische Pflanzen wurden keine Daten gefunden: Untersuchungen mit den Süßwasserpflanzen *Elodea canadensis* (Kanadische Wasserpest) und *Ceratophyllum demersum* (Gemeines Hornblatt) zeigten eine verstärkte Aktivität des Glutathion-S-Transferase-Systems und eine Inhibierung des Cytochrom-P450-Systems (Pflugmacher et al. 2000). Über die Aufnahme aus dem wässrigen Medium liegen keine Angaben vor.

6. Informationen zur Berechnung von Transferkoeffizienten für den Pfad Boden – Pflanze und deren Bewertung

Es wurden keine Studien zur Aufnahme von Tributylzinnverbindungen in Pflanzen durchgeführt.